THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

M. Daniel BEYSENS

pour obtenir
le titre de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : "Etude des phénomènes de diffusion de la lumière par spectroscopie Fabry-Perot à haute résolution et grande sensibilité"

Soutenue le 26 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. FRANCON Président

HERPIN
WINTER
BERGE
LALLEMAND
} Examinateurs

THESE DE DOCTEUR INGENIEUR

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

M. Daniel BEYSENS

pour obtenir
le titre de Docteur Ingénieur

Sujet de la Thèse : "Etude des phénomènes de diffusion de la lumière par spectroscopie Fabry-Perot à haute résolution et grande sensibilité"

Soutenue le 26 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM.	FRANCON	Président
	HERPIN	Examinateurs
	WINTER	
	BERGE	
	LALLEMAND	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	2
I - THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE	5
A - Introduction	5
B - Cas des fluides purs	6
1 - Calcul du moment du dipôle induit - Champ de Lorentz-Lorenz	6
2 - Calcul du champ diffusé total - Grandeurs observables	8
3 - Facteur de structure des fluctuations de position - Intensité diffusée	10
a) Fonction de corrélation du champ diffusé et de la densité	11
b) Détermination de l'évolution d'une fluctuation en densité	12
c) Spectre polarisé du champ diffusé : Raies Rayleigh-Brillouin	14
d) Intensité relative des raies Rayleigh et Brillouin : Rapport Landau-Placzek	15
e) Intensité totale des raies diffusées - Facteur Rayleigh	17
4 - Fluctuations d'orientation	19
a) Fonction de corrélation d'orientation	19
b) Influence du processus d'orientation	20
α - Processus continu	20
β - Processus discontinu	21
c) Conclusion	22
d) Comparaison des temps de relaxation mesurés par diffusion de la lumière et par relaxation diélectrique - Influence du processus de réorientation	22
e) Influence de la température sur le temps de réorientation	23
5 - Intensité relative des composantes x,y,z - Comparaison avec le spectre polarisé	23
6 - Récapitulation des résultats de la théorie de la diffusion - Conclusion	25

C - Diffusion de la lumière par les solides 26

D - Principe d'une expérience de diffusion de la lumière 28

II - LE MONTAGE EXPERIMENTAL 34

A - Le montage spectroscopique 34

1 - Description 34

a) Eclairement de l'échantillon 34
b) Les systèmes de collection de la lumière diffusée 34
c) L'analyse en fréquence de la lumière diffusée 37
d) Filtrage des vibrations mécaniques 43
e) Détection du signal lumineux 46
f) Régulation en température de l'échantillon 46

2 - Fonctionnement en accumulation 48

3 - Compensation des non-linéarités 51

4 - Utilisation du Fabry-Perot confocal en double passage 54

a) Description du montage en double passage 57
b) Fonctionnement 57
c) Transmission maximum 57
d) Contraste 58

5 - Mesure de l'intensité diffusée 58

B - Dispositifs annexes 59

1 - Mesure des variations $\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_p$ 59
2 - Mesure des coefficients de diffusivité thermique des solides 61
3 - Mesure de l'angle de diffusion 62

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX 66

A - Traitement des résultats 66

1 - Mesure des décalages des raies Brillouin 66
2 - Mesure des largeurs de raie - Déconvolution des raies expérimentales 68

a) F-P en simple passage 73
b) F-P en double passage 76

B - Diffusion Brillouin dans l'alcool méthylique 77

C - Diffusion Rayleigh due aux fluctuations d'entropie 79

1 - Dans les liquides 79

a) Benzène 79

b) Acide pivalique liquide 80

2 - Dans les cristaux plastiques (succinonitrile) 83

a) Mesure de Γ pour $q=1,96\times10^{5}\ cm^{-1}$ 85

b) Comparaison de D avec le coefficient de diffusivité thermique 85

c) Mesure du facteur de diffusion Rayleigh 87

D - Diffusion Rayleigh dépolarisé dans un cristal plastique (acide pivalique) 87

1 - Largeur spectrale - Energie d'activation 89

2 - Anisotropie de la polarisabilité 91

E - Mesure des $(\partial n/\partial T)$ - Cas d'un mélange binaire 91

1 - Liquides purs 91

2 - Mélange binaire de composition critique - Vérification de la formule de Lorentz-Lorenz 92

CONCLUSION 95

APPENDICE 98

REFERENCES 101

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548016_0030

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Diffusion Inélastique de la Lumière du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je tiens à remercier Mr. le Professeur A. Herpin, Chef des Services de Physique Générale et Président de l'Université de Paris VI, et Mr. J. Winter, Chef du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, d'avoir bien voulu m'y accueillir ; je les remercie également de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, ainsi que d'avoir accepté de faire partie du jury.

Que Mr. le Professeur M. Françon, éminent spécialiste de l'optique, qui a bien voulu présider ce jury, accepte l'expression de ma vive reconnaissance.

Mr. P. Bergé, Chef du Laboratoire de Diffusion Inélastique de la Lumière, ne m'a pas seulement aidé à entreprendre et à mener à bien ce travail par les conseils qu'il m'a donné. Il a été pour moi un véritable guide et a sû, par son exemple, me faire aimer ce métier de chercheur.

Je remercie Mr. P. Lallemand, Maître de Recherche au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure et spécialiste des phénomènes de diffusion de la lumière, d'avoir accepté de juger ce travail.

Que tous les membres du laboratoire : Mmes M. Adam, M. Dubois, Mrs. P. Calmettes, C. Laj, J. Searby, B. Volochine reçoivent l'expression de ma profonde gratitude. Je remercie tout particulièrement L. Boyer, de l'Université de Montpellier, et H. Charlin, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Ma reconnaissance va aussi à Mr. B. Ozenda pour le soin tout particulier qu'il a apporté à la réalisation des éléments électroniques et électromécaniques, ainsi qu'à Mr. R. Huc pour sa parfaite réalisation des éléments mécaniques du montage.

Que MM. M. Tournarie et R. Kleinberger acceptent mes plus vifs remerciements pour leur aide dans l'exploitation des résultats par calcul automatique.

Enfin je remercie Mmes F. Lefebvre et A. Nguyen-van-Nguyen pour la compétence et la gentillesse dont elles ont fait preuve pour réaliser ce manuscrit.

SOYEZ LES BIENVENUS, LUCKY LUKE! ENTREZ DONC ET METTEZ-VOUS À L'AISE!
?!?

INTRODUCTION GENERALE

Le montage expérimental que nous décrivons ici est principalement destiné à l'étude des phénomènes de diffusion inélastique de la lumière de largeurs spectrales comprises entre quelques MHZ et une centaine de MHZ. La résolution effective est de l'ordre d'une fraction de MHZ et la sensibilité n'est limitée que par le temps de l'observation.

Le principal intérêt de ce domaine spectral réside dans le fait qu'il est intermédiaire entre le domaine d'étude classique du Fabry-Perot (F-P), c'est-à-dire typiquement de l'ordre du GHZ (0,03 cm^{-1}), et celui des systèmes d'analyse électronique du type "battement de photons" qui est de l'ordre du KHZ. Cet appareil profitera par conséquent des avantages du F-P sur les systèmes à battements de photons, c'est-à-dire essentiellement une analyse en intensité de la lumière diffusée procurant une bien plus grande sensibilité à densité spectrale égale (facteur 10^6)* et une mesure relativement aisée des puissances spectrales en absolue. Il possédera en outre une résolution suffisamment élevée pour déterminer avec précision le profil spectral des raies diffusées.

Par diffusion inélastique de la lumière l'on entend généralement 2 sortes de processus :

- Couplage du champ électromagnétique avec les degrés internes de liberté : c'est la diffusion Raman. Les changements de fréquence sont typiquement de l'ordre de 100 à 1000 GHZ. Nous ne serons donc pas concernés à priori par ce genre de diffusion.

- Couplage du champ électromagnétique avec les degrés de liberté de translation et de rotation des molécules : c'est la diffusion Rayleigh et Brillouin, à l'origine de 99 % de la lumière diffusée dans les liquides.

La répartition angulaire, la polarisation et le profil spectral de la lumière diffusée sont intimement liés aux fluctuations locales de l'indice de réfraction. Celles-ci ayant pour origine les fluctuations aléatoires de position et d'orientation des molécules, les phénomènes de diffusion de la lumière peuvent être classés ainsi en 3 sortes :

---

* Cf. Appendice.

(1) : Raies Rayleigh dépolarisées, dues aux fluctuations de l'orientation des molécules anisotropes.

(2) et (3) : Raies Rayleigh et Brilloin polarisées, dues aux fluctuations de position avec (Brilloin) ou sans (Rayleigh) effet Doppler.

Dans la section I nous exposerons les caractéristiques essentielles des phénomènes de diffusion de la lumière, caractéristiques qui ont commandé la réalisation du montage expérimental décrit dans la section II. La section III sera consacrée aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Nous avons d'ailleurs choisi à dessein l'étude des 3 types de diffusion sur des substances ou bien très connues, comme le Benzène et l'Alcool Méthylique, ou alors qui présentaient, comme les cristaux plastiques de Succinonitrile et d'Acide Pivalique, un réel intérêt d'interprétation.

SI MES SOUVENIRS SONT EXACTS --- ON VA RIRE !..

I - THEORIE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

A - INTRODUCTION

Quand la lumière interagit avec la matière, elle entraîne la création de dipoles électriques induits réémettant une onde électromagnétique. Pour étudier cette dernière, nous nous placerons dans le cas où la distance entre les molécules diffusantes est petite par rapport à la longueur d'onde λ_o incidente. L'onde réémise sera liée à la somme des amplitudes des ondes diffusées par chaque centre, et non à la somme des intensités comme ce serait le cas lorsque la phase entre chaque centre varie aléatoirement.

Considérons donc un échantillon éclairé par une onde plane monochromatique linéairement polarisée (fig. 1) :

$$\vec{E} = \vec{E}_o \exp\left[i(\omega_o t - \vec{k}_o \vec{r}) \right]$$

$$\begin{cases} k_o = \dfrac{2\pi}{\lambda_o} : \text{vecteur d'onde incident} \\ \omega_o = ck_o : \text{pulsation de l'onde incidente} \end{cases}$$

Si la substance est homogène, la lumière diffusée dans la direction θ par rapport à l'onde incidente a pour origine le phénomène d'interférences entre les dipôles induits : ces interférences ne seront constructives que dans la direction $\theta \approx 0$ où elles reconstruisent, à la diffraction près, l'onde incidente.

Seule donc une substance possédant des inhomogénéités pourra donner lieu à la diffusion de la lumière. Si celles-ci s'étalent sur des volumes très supérieurs à λ_o^3, l'indice de réfraction sera modulé sur de longues distances entraînant une courbure supplémentaire de la surface d'onde incidente (par exemple, effet de lentille thermique) : mais la diffusion sera pratiquement inexistante. Les seules fluctuations qui donneront lieu à une diffusion de la lumière seront celles correspondant à des volumes de l'ordre de λ_o^3. Ceux-ci contiennent un nombre suffisant de molécules ($\lambda_o \sim 0{,}5\ \mu$) pour que l'aspect quantique de l'interaction puisse être négligé : l'on étudie le milieu à l'échelle de λ_o.

Ces fluctuations vont moduler la constante diélectrique $\vec{\vec{\varepsilon}}(\vec{r},t) = \vec{\vec{n}}^2(\vec{r},t)$ par l'intermédiaire de la polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}(\vec{r},t)$. Celle-ci

est elle-même modulée par les fluctuations aléatoires de position des centres diffusants (fluctuations de densité pour un fluide pur, de densité et de concentration pour un mélange) et de leur orientation, la polarisabilité étant en général anisotrope.

Les fluctuations de densité donneront naissance à une diffusion polarisée de la lumière ; quand celle-ci s'accompagne simplement d'un élargissement en fréquence autour de la raie excitatrice, nous parlerons de diffusion Rayleigh polarisée. S'il existe en plus un décalage en fréquence (dû aux fluctuations propagatives), on parlera de diffusion Brillouin.

Les fluctuations d'orientation des molécules donneront lieu à une diffusion plus ou moins dépolarisée de la lumière, s'accompagnant d'un changement en fréquence centré sur la raie excitatrice : c'est la diffusion Rayleigh dépolarisée.

Nous allons étudier plus particulièrement dans le cas des fluides purs les différents aspects de ces 2 types de diffusion.

B - CAS DES FLUIDES PURS

Nous nous limiterons au cas où les molécules possédent un ellipsoïde de polarisabilité de révolution, les conclusions pouvant être généralisées. Cet ellipsoide étant ramené à ses axes principaux XYZ (fig. 2), on peut écrire la polarisabilité sous la forme d'un tenseur diagonal :

$$\vec{\vec{\alpha}} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix} .$$

L'onde incidente est polarisée suivant l'axe z du repère du laboratoire xyz ; elle se propage suivant x . L'ellipsoïde de polarisabilité est repéré par son axe Z par l'intermédiaire des angles polaire θ et azimutal φ .

1/ - Calcul du moment du dipôle induit - Champ de Lorentz-Lorenz

Le champ incident $\vec{E}$ a pour coordonnées dans XYZ :

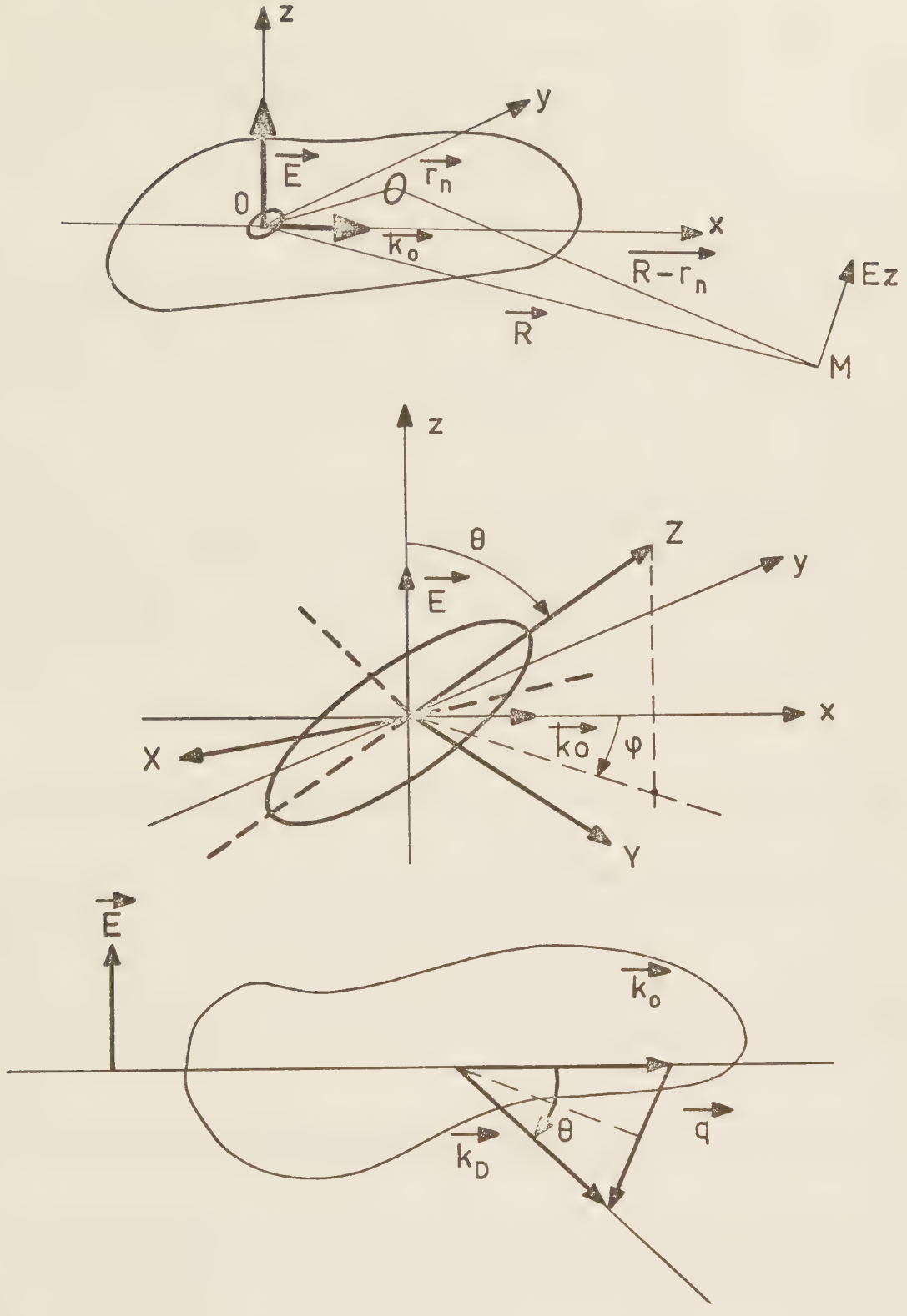


Fig. 1,2,3 : Principe d'une expérience de diffusion de la lumière

$\vec{E}$: Champ électrique incident : $\vec{E}=\vec{E}_o \exp.j(\omega_o t-\vec{k}_o.\vec{r})$
ω_o : Pulsation du champ incident
ω_D : Pulsation du champ diffusé
$\vec{k}_o$: Vecteur d'onde incident
$\vec{k}_D$: Vecteur d'onde diffusé $|\vec{k}_D|=|\vec{k}_o|$
$\vec{q}=\vec{k}_D-\vec{k}_o$: Vecteur d'onde de transfert $q=2k_o \sin\theta/2$
x,y,z : Référentiel du laboratoire
X,Y,Z : Référentiel de la molécule.

$$\vec{E} \begin{cases} E_X = 0 \\ E_Y = -\sin\theta\, E \\ E_Z = \cos\theta\, E \end{cases}$$

Il induit un dipôle $\vec{P}$:

$$\vec{P} \quad \begin{cases} P_X = 0 \\ P_Y = -\alpha_1 \sin\theta\, E \\ P_Z = \alpha_2 \cos\theta\, E \end{cases} \qquad \begin{cases} P_x = (\alpha_2-\alpha_1) \sin\theta \cos\theta \cos\varphi\, E \\ P_y = (\alpha_2-\alpha_1) \sin\theta \cos\theta \sin\varphi\, E \\ P_z = \alpha E + (\alpha_2-\alpha_1)\left(\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right) E \end{cases}$$

Nous avons introduit une polarisabilité moyenne $\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_1+\alpha_1+\alpha_2)$.

Il est à noter que nous avons implicitement supposé dans ce calcul que le champ microscopique $\vec{e}$ agissant sur la molécule était le même que le champ macroscopique $\vec{E}$; ceci n'est exact qu'au 1^{er} ordre près, les molécules diffusant un champ $\vec{E}_o$ qui vient s'ajouter au précédent : il nous faut effectuer une correction du type "Lorentz-Lorenz". Celle-ci conduit à prendre pour $\vec{e}$ la quantité [1,2] :

$\vec{e} = \vec{E}\left[1+\frac{\varepsilon-1}{3}\right] = \frac{\varepsilon+2}{3}\vec{E}$ où $\varepsilon = n^2$ est la constante diélectrique "optique" du milieu.

Nous négligerons pour l'instant cette correction, qui n'aura d'effet que sur la valeur de l'intensité totale diffusée, et non sur sa répartition en fréquence.

Revenons aux composantes de $\vec{P}$: on voit que P_x et P_y ne font intervenir que la partie anisotrope de la polarisabilité, tandis que P_z possède en outre une dépendance isotrope.

2/ - Calcul du champ diffusé total - Grandeurs observables

Le champ diffusé $\vec{E}_D^{(n)}$ par le dipôle (n) en un point situé à $\vec{R}$ (R est choisi très grand devant les dimensions du volume diffusant) peut se mettre sous la forme (fig. 1) :

$$\vec{E}_D^{(n)} = \frac{1}{RC^2}\frac{d^2}{dt^2}\left[\vec{P}^{(n)}\left(t-\frac{|\vec{R}-\vec{r}_n|}{C}\right)\right] = \frac{\omega_o^2}{RC^2}\vec{P}^{(n)}\left(t-\frac{|\vec{R}-\vec{r}_n|}{C}\right)$$

où $\vec{r}_n$ repère par rapport à une origine O le dipôle (n).

Le champ global $\vec{E}_D(t)$ sera dû à la somme des contributions de chacune des N molécules contenues dans le volume diffusant :

$$\vec{E}_D(t) = \sum_{n=1}^{N} \vec{E}_D^{(n)} \left(t - \frac{|\vec{R}-\vec{r}_n|}{c}\right) \quad .$$

La seule quantité observable sera l'intensité : $I_D(t) \propto E_D(t)\, E_D^*(t)$ ou, plus exactement, son spectre en fréquence :

$$I_D(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{E_D(t)\, E_D^*(t+\tau)}\; e^{i\omega\tau}\, d\tau$$

$\overline{E_D(t)\, E_D^*(t+\tau)}$ est la fonction de correlation du champ diffusé dont la transformée de Fourier temporelle (T-F-T), d'après le théorème de Wiener-Khintchine, est l'intensité spectrale. L'intensité diffusée totale sera l'intégrale du spectre en fréquence :

$$I_{DT} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{E_D(t)\, E_D^*(t+\tau)}\; e^{i\omega\tau}\, d\tau \quad .$$

C'est aussi l'intensité diffusée moyenne :

$$I_{DT} = \overline{I_D(t)} \propto \overline{E_D(t)\, E_D(t)} \quad .$$

Le but de toute étude sera donc de déterminer :

- le spectre de la lumière diffusée, défini par le facteur de structure spectral $S(\omega)$;

- l'intensité moyenne diffusée I_{DT} .

Nous pouvons dès maintenant remarquer que le champ diffusé projeté sur x ou y : E_{Dx}, E_{Dy} ne contient que la contribution anisotrope des molécules, tandis que E_{Dz} possède en plus une dépendance isotrope. Formons par conséquent le produit $E_{Dz}(t)\, E_{Dz}^*(t+\tau)$:

$$E_{Dz}(t)\, E^{*}_{Dz}(t+\tau) \propto \sum_{n,m=1}^{N} \alpha^2\, E^{(n)}(t)\, E^{*(m)}(t+\tau)$$

$$+ \sum_{n,m=1}^{N} \alpha(\alpha_2-\alpha_1) \left\{\left[\cos^2\theta_n(t) - \frac{1}{3}\right] + \left[\cos^2\theta_m(t+\tau) - \frac{1}{3}\right]\right\} E^{(n)}(t)\, E^{*(m)}(t+\tau)$$

$$+ \sum_{n,m=1}^{N} (\alpha_2-\alpha_1)^2 \left\{\left[\cos^2\theta_n(t) - \frac{1}{3}\right]\left[\cos^2\theta_m(t+\tau) - \frac{1}{3}\right]\right\} E^{(n)}(t)\, E^{*(m)}(t+\tau) \quad .$$

Le 1er terme représente la contribution isotrope, les 2 autres celle anisotrope. Nous étudierons d'abord la seule dépendance isotrope.

3/ - Facteur de structure des fluctuations de position - Intensité diffusée

La composante polarisée $E_{Dz}(t)$ du champ diffusé contient seule la contribution des fluctuations de position des molécules :

$$E_{Dz}(t) = \frac{\omega_o^2}{RC^2} E_o \sum_{n=1}^{N} \alpha \exp\left\{i\left[\omega_o\left(t - \frac{\vec{R}-\vec{r}_n(t)}{C}\right) - \vec{k}_o.\vec{r}_n(t)\right]\right\} \quad .$$

Si $\vec{k}_D$ est le vecteur d'onde du champ diffusé, l'on peut exprimer $|\vec{R}-\vec{r}_n| = R - \frac{\vec{k}_D}{k_D}.\vec{r}_n$. Les fréquences caractéristiques des fluctuations de position ($\Omega < 10^8$ HZ) sont très faibles par rapport à la fréquence incidente ($\omega_o \sim 10^{14}$ HZ), le changement de fréquence de la lumière diffusée sera lui aussi très faible, et le module $k_D \neq k_o$. On pourra donc écrire le vecteur de transfert $\vec{q}$ sous la forme simple suivante par rapport à l'angle de diffusion $\theta = (\vec{k}_D, \vec{k}_o)$:

$$\begin{cases} \vec{q} = \vec{k}_D - \vec{k}_o \\ q \neq 2k_o \sin\frac{\theta}{2} \end{cases} \qquad \text{(fig. 3)}$$

Dans ces conditions :

$$E_{Dz}(t) = \frac{\omega_o^2}{RC^2} E_o \exp\left[i\omega_o\left(t - \frac{R}{C}\right)\right] \sum_{n=1}^{N} \alpha \exp\left[i\vec{q}.\vec{r}_n(t)\right] \quad .$$

Le facteur $\frac{\omega_o^2}{RC^2} E_o \exp\left[i\omega_o\left(t-\frac{R}{C}\right)\right]$ représente une onde sphérique issue de O ; le facteur $\sum_{n=1}^{N} \alpha \exp\left[i\vec{q}.\vec{r}_n(t)\right]$ représente la déformation de cette onde

par les fluctuations de position des molécules. On retrouve bien ici le résultat intuitif déjà exposé : la diffusion par un milieu isotrope ($\vec{r}_n(t)$ = cste) n'existe pas, la forme $\sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{q}\vec{r}}$ représentant la diffraction seule.

a) Fonction de corrélation du champ diffusé et fonction de corrélation de la densité

Formons le produit $\overline{E_{Dz}(t)\, E_{Dz}(t+\tau)}$; pour cela nous appliquons le théorème ergodique et nous substituons à la moyenne temporelle une moyenne d'ensemble $\langle E_{Dz}(t)\, E_{Dz}(t+\tau)\rangle$ à t donné.

$$\overline{E_{Dz}(t)E_{Dz}(t+\tau)} = \langle E_{Dz}(t)E_{Dz}(t+\tau)\rangle = \frac{\omega_o^4}{R^2C^4}\,\alpha^2\,E_o^2\,\Big\langle \sum_{n,m=1}^{N} \alpha \exp\Big\{i\vec{q}\Big[\vec{r}_n(\tau)-\vec{r}_m(\tau)\Big]\Big\}\Big\rangle$$

$$\langle E_{Dz}(t)E_{Dz}(t+\tau)\rangle = \frac{\omega_o^4}{R^2C^4}\,\alpha^2\,E_o^2\,C(t,\tau) \text{ avec } C(t,\tau) = \Big\langle \sum_{n,m=1}^{N} \exp\Big\{i\vec{q}\Big[\vec{r}_n(\tau)-\vec{r}_m(\tau)\Big]\Big\}\Big\rangle.$$

Nous avons supposé que la polarisabilité α était la même pour chaque molécule, et nous avons négligé les variations du champ diffusé sous l'influence des fluctuations propres de α . Ceci est une bonne approximation en général : à la température ambiante α varie peu sous l'influence des fluctuations locales de la température. L'énergie interne de vibration et de rotation des molécules correspond en effet à des niveaux d'énergie bien supérieurs à kT (et qui sont à l'origine des raies Raman). Notons que cette approximation n'est plus valable quand il faut tenir compte des couplages entre les degrés de liberté de translation externes et ceux internes de vibration et de rotation ("dispersion Ultra-Sonore [3]"), ou quand le champ diffusé ne dépend plus, comme dans l'eau à 4°C [4], des fluctuations du nombre de molécules diffusantes.

$C(\tau)$ est exactement la transformée de Fourier spatiale (T-F-S) de la fonction de corrélation de Van-Hove [5] :

$$G(\vec{r},t,\tau) = \frac{1}{N}\Big\langle \sum_{n,m=1}^{N} \delta\Big[\vec{r}+\vec{r}_n(t)-\vec{r}_m(t+\tau)\Big]\Big\rangle \quad .$$

Celle-ci se réduit, pour des temps τ suffisamment longs et pour des distances $\vec{r}$ suffisamment grandes à la fonction d'autocorrélation de la densité [5] :

$$C(t,\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \rho(\vec{r},t+\tau)\ \rho^{*}(\vec{r},t) \rangle\ e^{-i\vec{q}\,\vec{r}}\ \vec{dr} \quad .$$

Le calcul de $C(t,\tau)$, donc de $I(\omega)$, se réduit par conséquent à celui de $\langle \rho(\vec{r},t+\tau)\ \rho^{*}(\vec{r},t) \rangle$.

b) Détermination de l'évolution d'une fluctuation en densité

La fonction $\rho(\vec{r},t)$ peut être déterminée si l'on suppose que les fluctuations aléatoires de la densité obéissent aux lois "sûres" de l'hydrodynamique : ceci constitue en fait l'hypothèse d'Onsager, et nous conduira à décrire ces fluctuations en termes macroscopiques d'ondes sonores et d'entropie. Nous verrons que cette hypothèse est justifiée par le caractère linéaire des lois de l'hydrodynamique pour les faibles variations.

Nous n'allons déterminer en fait que la partie fluctuante $\delta\rho=\rho-\rho_o$ de la densité, le terme moyen ρ_o n'entraînant pas, comme nous l'avons déjà dit, une diffusion proprement dite de la lumière ; nous appliquerons donc les équations linéarisées de l'hydrodynamique :

1) Conservation de la masse : $\frac{\partial}{\partial t}\ (\delta\rho) + \rho_o\ \vec{\nabla}.\vec{v} = 0$ où $\vec{v}$ est la vitesse locale du fluide

2) Equation de Navier-Stokes :

$$\rho_o\ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla}\delta\rho + \eta_S\ \vec{\nabla}^2\vec{v} + (\frac{1}{3}\ \eta_S+\eta_b)\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla}.\vec{v}) \quad .$$

La partie transverse de la vitesse a été négligée, car elle n'est pas couplée à la densité. η_c et η_v sont les viscosités de cisaillement et de volume : ces termes correspondent à un processus irréversible qui va donc élargir les réponses spectrales.

3) Conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial t}\ (\delta T) = -\rho_o\ \frac{\partial}{\partial t}\ (\delta T)\ \vec{\nabla}.\vec{v} + \frac{\Lambda}{C_v}\ \vec{\nabla}^2\ \delta T$$

Λ est la conductivité thermique

C_v est la chaleur spécifique du milieu à volume constant.

A ces 3 équations doit s'ajouter l'équation d'état du fluide : $f(p,\rho,T) = 0$

$$\vec{\nabla}\ \delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T \vec{\nabla}\delta p + \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p \vec{\nabla}\ \delta T \quad .$$

Nous avons donc un système de 6 équations linéaires à 6 inconnues $(\delta\rho, \delta p, \delta T, \vec{v})$, les valeurs initiales étant supposées connues. Le problème a donc une solution **a priori** [6].

On peut tout d'abord le réduire à un système à 5 équations et 5 inconnues $(\delta\rho, \delta T, \vec{v})$, δp s'obtenant immédiatement par les dérivées partielles de la fonction d'état.

Effectuons une T-F-S ; nous obtenons 5 équations différentielles linéaires couplées en fonction de $\vec{q}$ et t . Si β est le vecteur $\begin{pmatrix} \delta\rho \\ v_x \\ v_y \\ v_z \\ \delta T \end{pmatrix}$, ces 5 équations se mettent sous la forme matricielle simple : $\frac{d\beta}{dT} = M\beta$ où M est une matrice 5×5 fonction de q uniquement.

Ce système admet comme solution $\beta(t)$ une combinaison linéaire des modes propres $\exp(i\mu_r t)$ (où μ_r est une des valeurs propres de M). Appelons (u^r) le vecteur propre correspondant :

$$\beta(t) = \sum_{r=1}^{5} C_r\, u^r \exp(i\mu_r t) \quad .$$

Si les (w^s) sont les vecteurs propres à gauche de M , le produit scalaire $(w^s, u^r) = \delta_{rs}$ et $C_r = (w^r, \beta(o))$.

D'où :

$$\beta(t) = \sum_{r=1}^{5} u^r \exp(i\mu_r t)\ (w^r, \beta(o)) \quad .$$

$\delta\rho(t)$ est la 1ère composante de β :

$$\delta\rho(t) = \sum_{r=1}^{5} u_1^r \exp(i\mu_r t)\ (w^r, \beta(o)) \quad .$$

Ce résultat rend plausible l'hypothèse d'Onsager ; l'évolution d'une fluctuation au cours du temps ne dépend en effet que de la valeur initiale de la fluctuation.

La fonction de corrélation $\langle \delta\rho(q,t)\ \delta\rho^*(q,r+\tau)\rangle$ ne dépendra pas par conséquent du moment t où prend naissance la fluctuation, et il nous suffira de déterminer $\langle \delta\rho(q,o)\ \delta\rho^*(q,\tau)\rangle$.

c) Spectre polarisé du champ diffusé : raies Rayleigh-Brillouin

Formons donc le produit :

$$\langle \delta\rho(q,\tau)\ \delta\rho^*(q,o)\rangle = \sum_{r=1}^{5} u_1^r \exp(i\mu_r\tau)\ w_1^r \langle |\delta\rho(q,o)|^2\rangle \quad .$$

L'on peut généraliser ce traitement pour $\tau<o$, la fonction de corrélation devant être paire, et donc effectuer un T-F-T pour obtenir le spectre en puissance des fluctuations de densité $S(q,\omega)$:

$$S(q,\omega) = \sum_{r=1}^{5} \frac{2i\mu_r}{\omega^2-\mu_r^2}\ u_1^r w_1^r \langle |\delta\rho(q,o)|^2\rangle \quad .$$

Le calcul complet montre que les 2 premières composantes sont nulles ; il reste alors 3 modes :

1) $$S_R(q,\omega) = 2\left(1-\frac{1}{\gamma}\right)\frac{\Gamma_R^2}{\omega^2+\Gamma_R^2}$$ Spectre Rayleigh .

La raie est de forme lorentzienne ; le mode correspondant est simplement dissipatif. La demi-largeur à mi-hauteur Γ_R du spectre est reliée au carré du vecteur d'onde de transfert par le coefficient de diffusivité thermique $D_T = \frac{\Lambda}{\rho_o C_p}$:

$$\Gamma_R = D_T\, q^2$$

γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression et volume constant : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Γ_R représente l'inverse d'un temps caractéristique d'amortissement d'une fluctuation d'entropie ; pour un angle de diffusion θ de 90^o, Γ_R est de l'ordre de quelques MHZ.

2)
3) $$S_B(q,\omega) = \frac{1}{\gamma}\left[\frac{\Gamma_B^2}{(\omega+\omega_B)^2+\Gamma_B^2} + \frac{\Gamma_B^2}{(\omega-\omega_B)^2+\Gamma_B^2}\right]$$ Spectre Brillouin .

Les modes sont propagatifs et dissipatifs. Le décalage en fréquence ω_B est relié à la vitesse de propagation des fluctuations de pression, c'est-à-dire à la vitesse du son $v = \sqrt{\frac{1}{\rho_o \beta_S}}$, où β_S est la compressibilité adiabatique :

$$\omega_B = v\, q\left[1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\Gamma_B}{v}\right)^2\right] \quad .$$

L'amortissement Γ_B est relié au couplage avec les fluctuations d'entropie, et aux viscosités η_v et η_c :

$$\Gamma_B = \frac{1}{2\rho_o}\left[\frac{4}{3}\eta_c + \eta_v + \frac{\Lambda}{C_p}(\gamma-1)\right] q^2 \quad .$$

Les raies sont de forme lorentzienne quand $\frac{\Gamma_B}{v}$ est petit, c'est-à-dire quand l'onde acoustique est peu absorbée sur une distance comparable à sa longueur d'onde, ou encore quand le décalage en fréquence est grand devant la largeur des raies.

Dans ce cas $\omega_B = v.q$, et les raies sont lorentziennes, de demi-largeur à mi-hauteur Γ_B .

Généralement, pour un angle de diffusion θ de 90^o, Γ_B est de l'ordre de $10\ \Gamma_R$, soit quelques 0,1 GHZ, tandis que ω_B est de l'ordre du GHZ (v reste peu différent dans les liquides de 10^5 cm s^{-1}).

d) Intensité relative des raies Rayleigh et Brillouin - Rapport Landau-Placzeck

Le rapport des intensités intégrées des raies Rayleigh et Brillouin, appelé rapport Landau-Placzeck, est donc égal à :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1 \quad .$$

Un point de vue macroscopique peut donner des informations plus précises [3] [4], quand la valeur des coefficients thermodynamiques admet une certaine dispersion pour les valeurs à haute fréquence (raies Brillouin). Retrouvons simplement le résultat ci-dessus par l'un de ces raisonnements :

La fluctuation aléatoire $\delta\rho$ peut être décomposée en variations statistiquement indépendantes, par exemple la pression p et l'entropie S :

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p \delta S + \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S \delta p \quad .$$

Effectuons une moyenne statistique :

$$\langle \delta\rho^2 \rangle = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p^2 \langle \delta S^2 \rangle + \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S^2 \langle \delta p^2 \rangle \quad .$$

L'intensité diffusée totale est proportionnelle à $\langle \delta\rho^2 \rangle$, la raie Rayleigh ayant pour origine les fluctuations non propagatives d'entropie, et les raies Brillouin celles de pression.

Sous certaines réserves [3] (fluides peu dispersifs, notamment), nous sommes donc en mesure d'évaluer le rapport $\frac{I_R}{2I_B}$:

$$\frac{I_R}{2I_B} : \frac{(\partial\rho/\delta S)_p^2 \langle \delta S^2 \rangle}{(\delta\rho/\partial p)_S^2 \langle \delta p^2 \rangle}$$

$\langle \delta S^2 \rangle$ et $\langle \delta p^2 \rangle$ sont des quantités bien connues en thermodynamique statistique [7] :

$$\langle \delta S^2 \rangle = k \rho_o C_p$$

$$\langle \delta p^2 \rangle = \frac{kT}{\beta_S} \quad .$$

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p$ et $\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S$ peuvent être évaluées :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \rho_o \sigma . \frac{T}{\rho_o C_p} \\ \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S = \rho_o \beta_S \end{cases}$$

σ est le coefficient de dilatation isotherme

D'où

$$\frac{I_R}{2I_B} = \frac{\sigma^2 T}{\rho_o C_p \beta_S} \quad .$$

Appliquons les relations classiques de thermodynamique [7] :

$$\begin{cases} \frac{\sigma^2 T}{\rho_o \beta_T} = C_p - C_v \\ \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\beta_T}{\beta_S} \end{cases}$$

β_T = compressibilité isotherme .

On trouve finalement :

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma - 1 \quad .$$

e) Intensité totale des raies diffusées - Facteur Rayleigh

Un autre point de vue est celui où l'on veut déterminer l'intensité totale diffusée. De façon globale, on peut écrire :

$$\langle E_D^2 \rangle = \frac{\omega_o^4}{R^2 C^2} E_o^2 \langle |\Delta(N\alpha)|^2 \rangle$$

où $\langle |\Delta(N\alpha)|^2 \rangle$ représente la valeur moyenne des fluctuations de polarisabilité pouvant être reliée aux grandeurs macroscopiques usuelles.

La constante diélectrique "optique" est reliée à la valeur moyenne de la polarisabilité macroscopique (en négligeant le champ de "Lorentz-Lorenz") :

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \langle N\alpha \rangle \quad .$$

On en déduit la valeur de l'écart quadratique moyen $\langle |\Delta(N\alpha)|^2 \rangle$ en fonction de la variation $(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho})_T$ de l'indice macroscopique (variation prise à T=cste , car nous avons négligé plus haut l'influence des fluctuations de polarisabilité induites par la température) :

$$\langle |\Delta(N\alpha)|^2 \rangle = \frac{1}{16\pi^2} (\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho})_T^2 \langle \Delta\rho^2 \rangle \quad .$$

Tanaka [2] a effectué une théorie moléculaire qui tient compte de l'influence du champ diffusé sur la polarisation des molécules (et dont la 1ère approximation est le champ de "Lorentz-Lorenz "). Son calcul montre qu'en se limitant à cette correction du 1er ordre de Lorentz-Lorenz, on peut remplacer $(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho})_T$ par :

$$\frac{1}{\rho}(\varepsilon - 1)\ (\frac{\varepsilon + 2}{3}) \quad .$$

Le même résultat peut s'obtenir d'une façon simpliste en dérivant la relation de Lorentz-Lorenz [8] :

$$\frac{1}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \text{cste} \quad .$$

Cette dérivation a été formellement déconseillée par Rocard [1], qui propose une dérivation "partielle" donnant le facteur :

$$\frac{1}{\rho}(\varepsilon-1) \quad .$$

La polémique reste ouverte en l'absence de toute vérification expérimentale. Nous choisirons quant à nous la première forme.

$\langle \Delta\rho^2 \rangle$ est connu par la thermodynamique statistique :

$$\langle \Delta\rho^2 \rangle = \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_S^2 \langle \Delta p^2 \rangle + \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_p^2 \langle \Delta S^2 \rangle \quad .$$

Connaissant le rapport des intensités Rayleigh et Brillouin, intéressons-nous simplement à l'intensité diffusée Rayleigh (due aux fluctuations d'entropie à pression constante) :

$$\langle E_{DR}^2 \rangle = \frac{\omega_o^4}{R^2 c^2 16\pi^2} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T^2 \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_P} E_o^2 \quad .$$

Nous écrirons le produit $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_p$ sous la forme simplifiée $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)$, étant bien entendu que les variations de ε sous l'action directe de la température sont négligeables (voir plus haut).

Soit $I_o = \frac{nc}{8\pi} E_o^2$ la puissance incidente par unité de surface, et I_{DR}^T l'intensité Rayleigh diffusée dans tout l'espace : c'est aussi le flux du vecteur de Poynting $S = \frac{nc}{8\pi} E_{DR}^2$ à travers une sphère de rayon R :

$$I_{DR} = S \times 4\pi R^2 = \frac{\omega_o^4}{4\pi c^2} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_P} \cdot I_o \quad .$$

Le <u>facteur Rayleigh R</u> sera simplement déterminé par l'intensité diffusée dans un angle solide unité :

$$R = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{I_{DR}}{I_o} \quad .$$

Comme $\frac{\omega_o}{2\pi c} = \frac{1}{\lambda_o}$, $R = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_P^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_P}$.

ou : $$R = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} (n^2-1)^2 \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial\rho}{\partial T}\right)_P^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_P}$$

Ce facteur n'a de sens que si l'intensité diffusée ne dépend pas du vecteur de diffusion $\vec{k}_D$, ou en d'autres termes si le facteur de structure statique $S(q)=\int_{-\infty}^{+\infty} S(q,\omega)\, d\omega$, ne dépend pas de q . C'est évidemment le cas du phénomène de la diffusion de la lumière où l'on étudie le milieu à l'échelle de $\lambda_o = 0{,}5\ \mu$, et où les dimensions moléculaires ne sont pas à l'origine d'un phénomène de diffraction. Il est à noter que lorsqu'il se produit des zones de cohérence de dimension ξ comparable à λ_o , comme dans les fluides critiques [9], le facteur de structure dépend alors fortement du produit $q\xi$.

4/ - Fluctuations d'orientation

a) Fonction de corrélation d'orientation

Etudions maintenant le champ diffusé dû aux fluctuations d'orientation des molécules. Nous allons former la partie anisotrope de $\langle E_{D_z}(t+\tau)\ E^*_{D_z}(t)\rangle$ que nous appellerons $A(\tau)$. Les composantes E_{Dx}, E_{Dy} seront étudiées ultérieurement, le traitement étant exactement le même.

Les remarques faites sur les processus aléatoires (à l'occasion des fluctuations $\delta\rho$) peuvent être appliquées encore ici :

$$A(\tau) = \langle E_{D_z}(t+\tau)\ E^*_{D_z}(t)\rangle = \langle E_{D_z}(\tau)\ E^*_{D_z}(0)\rangle \quad .$$

Et d'après le développement de $E_{D_z}(t)\ E^*_{D_z}(t+\tau)$ effectué plus haut, on peut écrire :

$$A(\tau) = \alpha(\alpha_2-\alpha_1) \left\langle \sum_{n,m=1}^{N} \left\{ \left[\cos^2\theta_n(\tau) - \frac{1}{3}\right] + \left[\cos^2\theta_m(o) - \frac{1}{3}\right] \right\} e^{i\vec{q}[\vec{r}_n(t)-\vec{r}_m(o)]} \right\rangle$$

$$+ (\alpha_2-\alpha_1')^2 \left\langle \sum_{n,m=1}^{N} \left\{ \left[\cos^2\theta_n(\tau) - \frac{1}{3}\right]\left[\cos^2\theta_m(\tau) - \frac{1}{3}\right] e^{i\vec{q}[\vec{r}_n(t)-\vec{r}_m(o)]} \right\rangle \right. \quad .$$

Les parties positionnelles et rotationnelles semblent donc couplées. Mais l'on peut faire les remarques suivantes [10] :

- Seuls les proches voisins ont une certaine corrélation d'orientation. Par conséquent la partie translationnelle $\exp\left[i\vec{q}(\vec{r}_n(\tau)-\vec{r}_m(o))\right] \approx 1$ à $\tau = 0$.

- Le parcours moyen qu'effectue une molécule entre 2 rotations est négligeable devant λ_o , les temps de réorientation étant très faibles (10^{-9}s). Donc pour les temps τ longs à l'échelle de la réorientation, le terme $\exp\left[i\vec{q}(\vec{r}_n(\tau)-\vec{r}_m(o))\right] \approx 1$.

On peut donc séparer les parties orientationnelles et translationnelles :

$$A(\tau) = \alpha(\alpha_2-\alpha_1) \sum_{n,m=1}^{N} \left\langle \left[\cos^2\theta_n(\tau)- \frac{1}{3}\right] + \left[\cos^2\theta_m(o)- \frac{1}{3}\right] \right\rangle$$

$$+ (\alpha_2-\alpha_1)^2 \sum_{n,m=1}^{N} \left\langle \left[\cos^2\theta_n(\tau)- \frac{1}{3}\right]\left[\cos^2\theta_m(o)- \frac{1}{3}\right] \right\rangle \quad .$$

On peut encore simplifier ce résultat en supposant le milieu isotrope :

$$\langle \cos^2\theta(t) \rangle = \frac{1}{3} \quad .$$

Et $$A(\tau) = (\alpha_2-\alpha_1)^2 \sum_{n,m=1}^{N} \left\langle \left[\cos^2\theta_n(t)- \frac{1}{3}\right]\left[\cos^2\theta_m(o)- \frac{1}{3}\right] \right\rangle .$$

Le fait que les seuls proches voisins soient corrélés signifie que les molécules diffusent indépendamment les unes des autres (ceci n'est quelquefois pas vrai ; Frenkel [50], Gans [51] ont étudié les déviations à cette hypothèse). $A(\tau)$ peut donc encore être simplifié et être assimilé à la fonction de corrélation en orientation d'une <u>seule</u> molécule :

$$A(\tau) \propto (\alpha_2-\alpha_1)^2 N \left\langle \left[\cos^2\theta(\tau)- \frac{1}{3}\right]\left[\cos^2\theta(o)- \frac{1}{3}\right] \right\rangle \quad .$$

b) <u>Influence du processus d'orientation</u>

(α) <u>Processus continu</u>

Supposons un processus <u>continu</u> d'orientation des molécules sous l'effet d'un mouvement Brownien. La probabilité qu'une molécule ait son axe orienté suivant la direction $\vec{\Omega}$ dans l'angle solide $d\Omega$ à l'instant t : $f(\vec{\Omega},t)$, peut être exprimée en fonction d'une somme de Polynômes de Legendre $\mathcal{P}_\ell(\cos\theta)$:

$$f(\vec{\Omega},t) = \sum_{\ell=o}^{\infty} b_\ell \, \mathcal{P}_\ell(\cos\theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_\ell}\right)$$

où $\tau_\ell = \frac{\tau_o}{\ell(\ell+1)}$, τ_o étant le temps caractéristique de relaxation d'orientation, relié au coefficient de diffusion D_θ du mouvement Brownien :

$$\tau_o = \frac{1}{D_\theta} \quad .$$

Dans le calcul de $A(\tau)$ seul interviendra donc le polynôme d'ordre 2 ($\mathcal{P}_2(\cos\theta) = 3\cos^2\theta - 1$) ; ceux-ci étant orthogonaux, la dépendance temporelle de $A(\tau)$ sera donnée par $\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_o/6}\right)$.

Le spectre en puissance de la lumière diffusée sera donc Lorentzien, de demi-largeur à mi-hauteur $\Gamma_D = \frac{6}{\tau_o}$:

$$I_{Dz}(\omega) \propto \frac{\Gamma_o^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2} \quad .$$

Cette raie non décalée en fréquence est une raie Rayleigh. Remarquons que E_{Dx} et E_{Dy} peuvent s'exprimer par une combinaison linéaire des harmoniques sphériques Y_ℓ^m du 2° degré :

$$E_{Dx} \propto Y_2^1 + Y_2^{-1}$$

$$E_{Dy} \propto Y_2^1 - Y_2^{-1} \quad .$$

Comme ceux-ci sont orthogonaux aux Polynômes de Legendre, la variation temporelle sera donnée là aussi par $\exp(-\frac{t}{\tau_o/6})$, et le spectre en puissance sera identique.

(β) Processus discontinu

Il est possible aussi que la réorientation des molécules ne se fasse pas suivant uh processus continu, mais par "sauts" : la molécule reste durant le temps τ dans une certaine position, et saute dans une autre en un temps τ' plus petit.

On peut montrer [10] que la fonction de corrélation reste exponentielle ; le spectre restera donc lui aussi Lorentzien, de demi-largeur à mi-hauteur $\Gamma_D = \frac{1}{\tau_D}$, τ_D étant un temps relié à τ et τ' .

c) Conclusion

Finalement, la diffusion due à la partie anisotrope $\alpha_2-\alpha_1$ de la polarisabilité peut être caractérisée par :

- un spectre Rayleigh Lorentzien : $I_{DA}(\omega) \propto \frac{\Gamma_D^2}{\omega^2+\Gamma_D^2}$
- une intensité diffusée dépolarisée
- une largeur Γ_D indépendante de l'angle de diffusion (contrairement aux raies Rayleigh et Brillouin polarisées). Typiquement, Γ_D est de l'ordre du GHZ dans les liquides et les gaz, et du MHZ dans certaines substances visqueuses ou plastiques.

d) Comparaison des temps de relaxation mesurés par diffusion de la lumière et par techniques diélectriques - Influence du processus de réorientation

Les techniques diélectriques mesurent le temps de relaxation T du moment dipolaire permanent $\vec{P}_o$, non celui du moment induit $\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E}$. Plus exactement, la contribution de $\vec{P}_o$ sera en $P_{oz} = P_o \cos\theta$, donc relié au polynôme de Legendre du 1^o degré $\mathcal{P}_1(\cos\theta)$. Le temps de relaxation d'orientation sera donc $T = \tau_1 = \frac{\tau_o}{2}$.

Si donc l'on compare les temps τ_D mesurés par diffusion de la lumière et T, par relaxation diélectrique, on trouve :

$$\frac{\tau_D}{T} = \frac{1}{3}$$ dans le cas d'un processus continu de réorientation.

Ce résultat est évidemment limité aux cas où moments induits et permanents subissent les mêmes mouvements moléculaires.

Comme Pinnow, Candau, Litovitz l'ont fait remarquer [10], cette différence de temps de relaxation s'explique aisément par la différence d'angle qui rend $\cos^2\theta$ ou $\cos\theta$ égal à $\frac{1}{e}$: dans le 1^{er} cas, $\theta = 39^o$, dans l'autre, $\theta = 68^o$. Les temps de relaxation sont donc dans un rapport comparable.

Ces mêmes auteurs ont aussi montré que suivant la valeur du rapport $\frac{\tau_D}{T}$ l'on se trouvait en présence d'un processus de réorientation continu, par sauts, ou intermédiaire :

$\frac{\tau_D}{T} = \frac{1}{3}$ $\quad \tau << \tau'$ $\quad$ réorientation continue

$\frac{\tau_D}{T} = 1$ $\quad \tau >> \tau'$ $\quad$ réorientation par sauts

$\frac{1}{3} < \frac{\tau_D}{T} < 1$ $\quad \tau \sim \tau'$ $\quad$ cas intermédiaire .

e) Influence de la température sur le temps de réorientation

La variation de τ_D avec la température absolue T dépend de l'énergie E qu'il faut à la molécule pour franchir la barrière de potentiel des molécules voisines. C'est donc par une loi du type Arrhénius que l'on doit représenter la fonction $\tau_D(T)$:

$$\tau_D = \tau_{Do} \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

E est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de la viscosité [11] : typiquement 0,1 eV pour les liquides usuels.

5/ - Intensité relative des composantes x,y,z - Comparaison avec le spectre polarisé

Les intensités relatives I_{DAx}, I_{DAy}, I_{DAz} peuvent être déterminées en considérant les moments induits :

$$\begin{cases} P_x = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot \frac{1}{2i}(\alpha_2-\alpha_1)\ (Y_2^1 + Y_2^{-1})\ E \\ P_y = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot \frac{1}{2i}\ (\alpha_2-\alpha_1)\ (Y_2^1 - Y_2^{-1})\ E \\ P_{Az} = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \cdot \frac{1}{3}\ (\alpha_2-\alpha_1)\ Y_2^o\ E \end{cases} .$$

D'où

$$I_{Dx} = I_{Dy}$$

$$\frac{I_{DAz}}{I_{Dx}} = \left(\frac{P_{Az}}{P_x}\right)^2 \qquad \frac{I_{DAz}}{I_{Dx}} = \frac{4}{3} \quad .$$

L'intensité diffusée I^T_{DAz} totale peut s'évaluer simplement si nous considérons que les molécules sont indépendantes (comme nous l'avons supposé dans le calcul) :

$$I^T_{DAz} \propto N(\alpha_2-\alpha_1)^2 \left\langle \left[\cos^2\theta - \frac{1}{3}\right]^2 \right\rangle$$

ou $$I^{T}_{DAz} = \frac{4\pi^3}{\lambda_o^4} I_o N(\alpha_2-\alpha_1)^2 \int_o^{\pi} (\cos^2\theta - \frac{1}{3})^2 \sin\theta \, d\theta$$

$$I^{T}_{DAz} = \frac{16\pi^3}{45\lambda_o^4} N(\alpha_2-\alpha_1)^2 I_o \quad .$$

Cette "intensité" représente la puissance rayonnée dans tout l'espace. Par unité d'angle solide :

$$I^{\Omega}_{DAz} = \frac{4\pi^2}{45\lambda_o^4} N(\alpha_2-\alpha_1)^2 I_o \quad .$$

Ceci permet de définir dans les mêmes conditions que pour le spectre polarisé un "facteur Rayleigh dépolarisé".

$$R_{\theta z} = \frac{I^{\Omega}_{DAz}}{I_o}$$

$$R_{\theta z} = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} \frac{4}{45} (\alpha_2-\alpha_1)^2 N \quad .$$

La comparaison des 2 facteurs permet notamment de déterminer dans quelle mesure la diffusion anisotrope est due à des molécules indépendantes [11] :

$$\frac{R_{\theta z}}{R_\rho} = \frac{4}{45} \frac{(\alpha_2-\alpha_1)^2}{\alpha^2} \frac{N}{\langle \Delta N^2 \rangle} \quad .$$

R_ρ représente le facteur de diffusion polarisé Rayleigh et Brilloin. On peut évaluer à partir des données de la thermodynamique statistique [7] la fluctuation moyenne $\langle \Delta N^2 \rangle$ pour N molécules contenues dans 1 cm^3 :

$$\langle \Delta N^2 \rangle = N^2 \, kT \, \beta_T$$

où β_T est la compressibilité isotherme du fluide. N peut s'obtenir à partir de la densité ρ_o, du nombre d'Avogadro $\mathcal{N}$ et de la masse molaire M :

$$N = \frac{\rho_o \mathcal{N}}{M} \quad .$$

On obtient donc, en posant $\mathcal{N} k = R$, le rapport $\frac{R_{\theta z}}{R_\rho}$:

$$\frac{R_{\theta z}}{R_\rho} = \frac{4}{45} \left(\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\alpha}\right)^2 \frac{M}{RT\rho_o\beta_T} \quad .$$

Il est à noter que l'intensité anisotrope peut aussi être comparée à l'intensité isotrope diffusée par un autre échantillon ; en supposant les volumes éclairés identiques :

$$\frac{R_{\theta z}}{R'_{\rho}} = \frac{4}{45}\left(\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\alpha'}\right)^2 \frac{\rho_o M'^2}{\rho_o'^2 M} \frac{1}{RT\beta'_T} \quad .$$

On peut comparer l'intensité anisotrope à l'intensité Rayleigh isotrope d'un autre échantillon :

$$\frac{R_{\theta z}}{R'} = \frac{4}{45}\left(\frac{\alpha_2-\alpha_1}{\alpha'}\right)^2 \frac{\rho_o M'^2}{\rho_o'^2 M} \frac{1}{RT\beta'_T} \frac{1}{1-1/\gamma'} \quad .$$

6/ - Récapitulation des résultats de la théorie de la diffusion - Conclusion

Nous allons résumer les résultats et formules principales qui nous seront utiles pour la suite :

- Rayleigh polarisé (fluctuations d'entropie à pression constante)

$$\begin{cases} I_{Rx} = I_{Ry} = 0 \\ I_{Rz}(\omega) = R.I_o \dfrac{\Gamma_R/\pi}{\Gamma_R^2+\omega^2} \end{cases}$$

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} (n^2-1)^2 \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_p} \qquad (\sim 10^{-6}\ cm^{-1}\ sr^{-1})$$

$$\Gamma_R = \left(\frac{\Lambda}{\rho_o C_p}\right) q^2 \qquad (\sim 10\ MHZ \text{ à } 90^\circ \text{ d'angle}).$$

- Brillouin (fluctuations de pression à entropie constante)

$$\begin{cases} I_{Bx} = I_{By} = 0 \\ 2I_{Bz}(\omega) = \dfrac{R}{\gamma-1}\left[\dfrac{\Gamma_B/\pi}{\Gamma_B^2+(\omega-\omega_B)^2} + \dfrac{\Gamma_B/\pi}{\Gamma_B^2+(\omega+\omega_B)^2}\right] I_o \end{cases}$$

$$\frac{I_R}{2I_B} = \gamma-1 \qquad (\sim 1)$$

$$\Gamma_R = \frac{1}{2\rho_o}\left[\frac{4}{3}\eta_c+\eta_v+\frac{\Lambda}{C_p}(\gamma-1)\right] q^2 \qquad (\sim 100\ MHZ \text{ à } 90^\circ \text{ d'angle})$$

$$\omega_B = vq \qquad (\sim 3\ GHZ \text{ à } 90^\circ \text{ d'angle}).$$

- Rayleigh dépolarisé (fluctuations d'orientation)

$$\begin{cases} I_{\theta x} = I_{\theta y} = \frac{3}{4} I_{\theta z} \\ I_{\theta z}(\omega) = R_{\theta z} \frac{\Gamma_D/\pi}{\Gamma_D^2 + \omega^2} I_o \end{cases}$$

$$R_{\theta z} = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} \cdot \frac{4}{45} \cdot (\alpha_2 - \alpha_1)^2 N \qquad (\sim 10^{-6}\ cm^{-1}\ sr^{-1})$$

$$\Gamma_D = \frac{1}{2\pi\tau_D} \qquad (\sim 2\ GHZ)$$

$\frac{\tau_D}{T} = 1$ réorientation par sauts

$\frac{\tau_D}{T} = \frac{1}{3}$ réorientation continue

$\tau_D = \tau_D^o \exp(E/kT)$ activation type Arrhénius ($E \sim 0{,}2$ eV).

Dans cette théorie moléculaire succinte des liquides, nous n'avons pas parlé de la dispersion ultra-sonore qui affecte la vitesse des ondes acoustiques quand ω_B devient comparable aux temps caractéristiques de transfert d'énergie entre les degrés internes et externes de liberté des molécules ; ce phénomène est à l'origine d'une troisième raie Rayleigh appelée "raie Mountain [12]", de largeur comparable à la raie dépolarisée, et dont l'intensité n'est importante que dans les liquides très visqueux [13].

Les mélanges à composants multiples [14][15][16] sont aussi un important sujet d'étude. A la raie Rayleigh due aux fluctuations d'entropie viennent s'ajouter N-1 raies Rayleigh de concentrations, de largeur variant comme Dq^2, D étant le coefficient de diffusion mutuel des constituants. Les mélanges binaires notamment ont été très étudiés pour leurs points de démiction qui possèdent des analogies formelles étroites avec les points critiques des fluides purs.

Nous allons maintenant regarder dans quelle mesure ces résultats peuvent s'appliquer à la diffusion moléculaire de la lumière par les solides.

C - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR LES SOLIDES

Si la diffusion Brillouin dans les solides cristallins [52,53,54]

a été observée et mesurée depuis fort longtemps, il n'en est pas de même des diffusions Rayleigh polarisées et dépolarisées.

La diffusion Brillouin dans un cristal peut en effet être reliée intuitivement très facilement aux propagations d'ondes sonores, la largeur des raies étant due à l'absorption sous l'effet des viscosités de cisaillement et de compression et de la diffusivité thermique. Le décalage Brillouin sera donc une fonction des constantes élastiques du milieu, et comme ce milieu est anisotrope l'on doit s'attendre à trouver plusieurs doublets Brillouin dans des polarisations différentes [17] [18]. La largeur des pics Brillouin permettra de déterminer [22] le tenseur de viscosité. L'intensité des raies Brillouin permet de connaître les constantes élastooptiques [18] qui couplent les fluctuations de l'indice aux fluctuations propagatives de position.

La diffusion Rayleigh polarisée a été mise en évidence très récemment [19] [20] dans un cristal plastique (moléculaire) [21]. En effet les lois de la diffusion de la chaleur obéissent aux mêmes équations dans un solide ou dans un fluide [22]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \nabla^2 T \quad \text{avec} \quad D_T = \frac{\Lambda}{\rho_o C_p} \quad .$$

Comme D_T est le même pour les fluctuations d'entropie ou de température, on peut donc s'attendre à voir apparaître une raie Rayleigh due à ces fluctuations d'entropie. Le couplage entre ces fluctuations et l'indice de réfraction du milieu pourra être la densité, comme dans un fluide, ou un autre paramètre, comme la polarisabilité α .

Ce couplage entre l'indice et la densité se fait par le coefficient d'expansion thermique A qui malheureusement est toujours beaucoup plus faible dans les solides que dans les fluides (facteur 100). Pratiquement cela signifie que la raie Rayleigh d'entropie aura une intensité spectrale très faible. Sa détection par les systèmes d'analyse à battements de photons ne sera donc pas toujours possible [23] ; un F-P pourrait déceler cette raie, à condition que la fausse-diffusion élastique, due aux imperfections du solide, ne la masque pas : ce F-P devra donc être très résolvant et à haut contraste.

Wehner-Klein [24] ont développé une théorie montrant que le couplage direct entre la température et l'indice pouvait être responsable d'une diffusion

Rayleigh d'entropie. Il semble à ce jour qu'aucune vérification expérimentale n'ait encore été faite.

Cependant, dans les cristaux plastiques, la raie Rayleigh d'entropie possède une intensité non négligeable du fait de la haute valeur de A, ce qui a rendu sa détection possible.

Le problème est un peu différent en ce qui concerne la raie Rayleigh d'anisotropie. La rotation des molécules est en effet pratiquement bloquée dans les mailles du réseau et l'on peut s'attendre en général à une absence totale de raie dépolarisée.

Dans les cristaux plastiques cependant on a pu très récemment mettre en évidence un tel type de diffusion [25] [26] [27] correspondant à une réorientation par saut d'un groupement de la molécule pour le succinonitrile, de la molécule entière pour l'acide pivalique. Il est d'ailleurs intuitif que ces 2 caractéristiques : rotation quasi-libre et fort coefficient d'expansion, sont intimement liées, et que les cristaux plastiques sont "intermédiaires" entre les solides et les liquides.

E - PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE DE DIFFUSION DE LA LUMIERE

Les caractéristiques propres des 3 types de diffusion : Rayleigh polarisé, Brilloin, Rayleigh dépolarisé, permettent de dégager les 3 points suivants auxquels toute expérience de diffusion de la lumière doit satisfaire :

- Eclairement de l'échantillon par une onde plane monochromatique intense (les sections efficaces de diffusion sont très faibles) et polarisée linéairement. Pratiquement, cela nécessite l'emploi d'un laser continu.

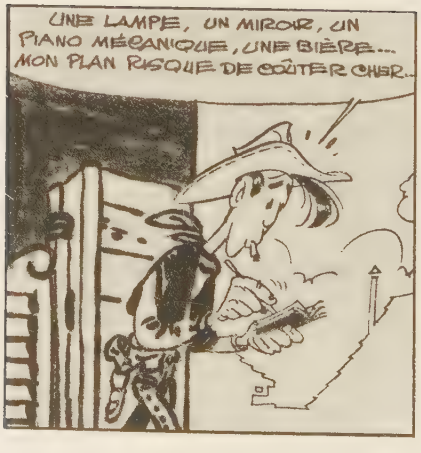
- Utilisation d'un système de collection lumineuse dans le cas des raies polarisées, qui puisse sélectionner un vecteur de diffusion $\vec{q}$ (ou un angle θ) à $\pm\ \delta q$ près (ou $\pm\ \delta\theta$), δ_q étant choisi pour ne pas entraîner un élargissement appréciable $\delta\Gamma$ du spectre expérimental ("élargissement par convergence"). La demi-largeur Γ du spectre expérimental variant comme $\sin^2 \frac{\theta}{2}$:

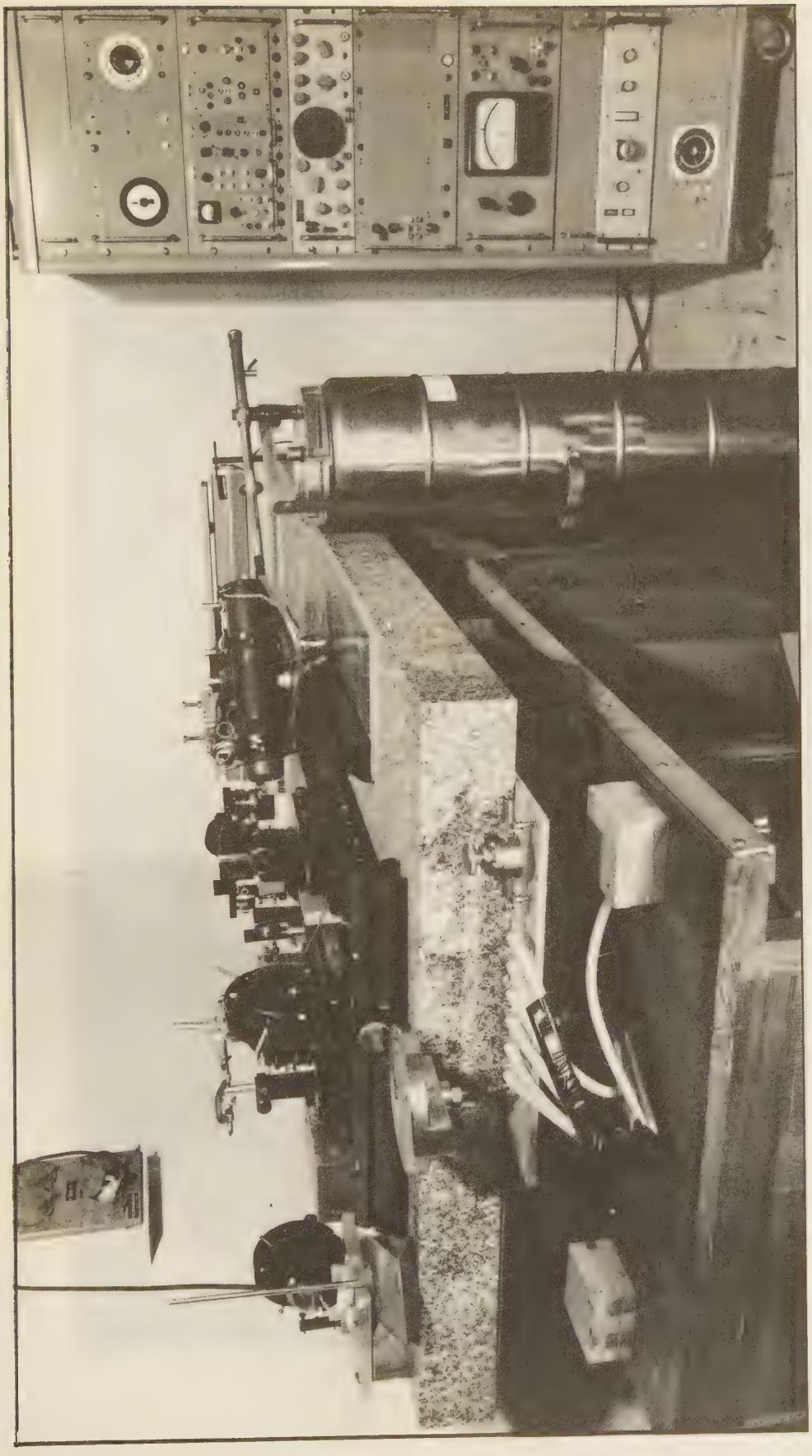
$$\frac{\delta\Gamma}{\Gamma} = \frac{\delta\theta}{\text{tg } \theta/2} \quad .$$

Dans le cas des raies Brilloin, il faudra considérer en outre la variation $\delta\nu_B$ du décalage ν_B ; cette variation devra être bien inférieure à la demi-largeur Γ_B de la raie correspondante.

$$\delta\nu_B = \nu_B \frac{\delta\theta}{2\,\mathrm{tg}\ \theta/2} \ll \Gamma_B \quad .$$

- Analyse en fréquence de la lumière ainsi collectée. Le spectromètre utilisé doit avoir une résolution adaptée aux raies analysées pour ne pas les élargir outre mesure.


UNE LAMPE, UN MIROIR, UN PIANO MÉCANIQUE, UNE BIÈRE... MON PLAN RISQUE DE COÛTER CHER...



Vue générale du montage

Vue de la partie optique du montage

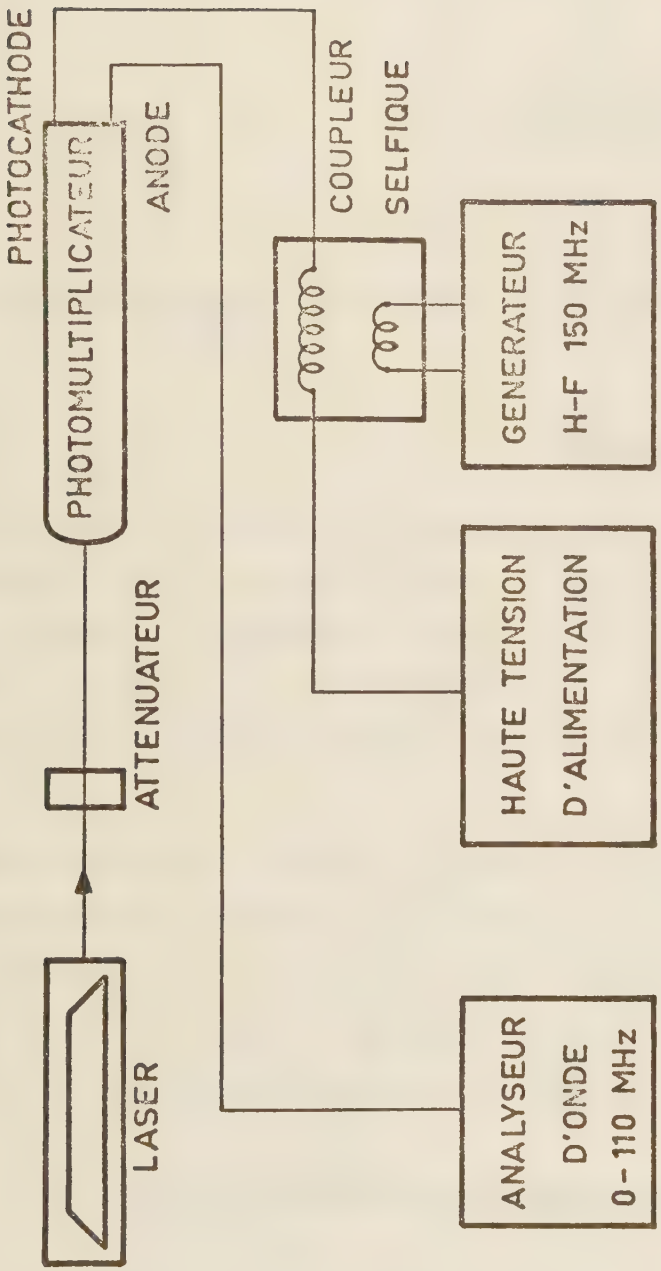


Fig. 4 : Dispositif utilisé pour mesurer l'intervalle inter-modes du laser

II - LE MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous allons décrire en premier lieu le système proprement dit d'analyse spectrale et de mesure d'intensité [28]. Nous verrons ensuite les dispositifs qui nous ont permis de déterminer certains paramètres nécessaires à l'interprétation des résultats.

A - LE MONTAGE SPECTROSCOPIQUE

1/ - Description

Ce montage satisfait tout d'abord aux 3 conditions essentielles énoncées plus haut.

a) Eclairement de l'échantillon

La source lumineuse est un laser spectra-physics modèle 124 dont la puissance moyenne est de 15 mW. Il possède 7 modes dont nous avons déterminé par une technique de battement de photons l'espacement en fréquence $\Delta\nu_L$=213, 545 MHZ ± 5 KHZ . L'imprécision de 5 KHZ est due au glissement en fréquence des modes du laser par le phénomène de "mode-pulling", et n'est donc pas imputable à la mesure.

La figure 4 décrit le dispositif utilisé : la lumière atténuée du laser est envoyée sur un PM ; la détection du signal de battement entre les modes est effectuée par un analyseur d'onde. Cet analyseur ne couvrant que la gamme de fréquence 0-110 MHZ , il a été nécessaire de moduler à 150 MHZ la tension d'alimentation du PM. Ceci ramène le battement à détecter aux environs de 60 MHZ, donc parfaitement mesurable par notre appareil.

b) Les systèmes de collection de la lumière diffusée

Nous avons utilisé 2 systèmes différents :

- Le 1er système est très lumineux parce que récoltant la lumière sur toute la longueur éclairée de l'échantillon dans une symétrie de révolution. Il est constitué (fig. 5) d'un cône réflecteur M dont le demi-angle au sommet est égal

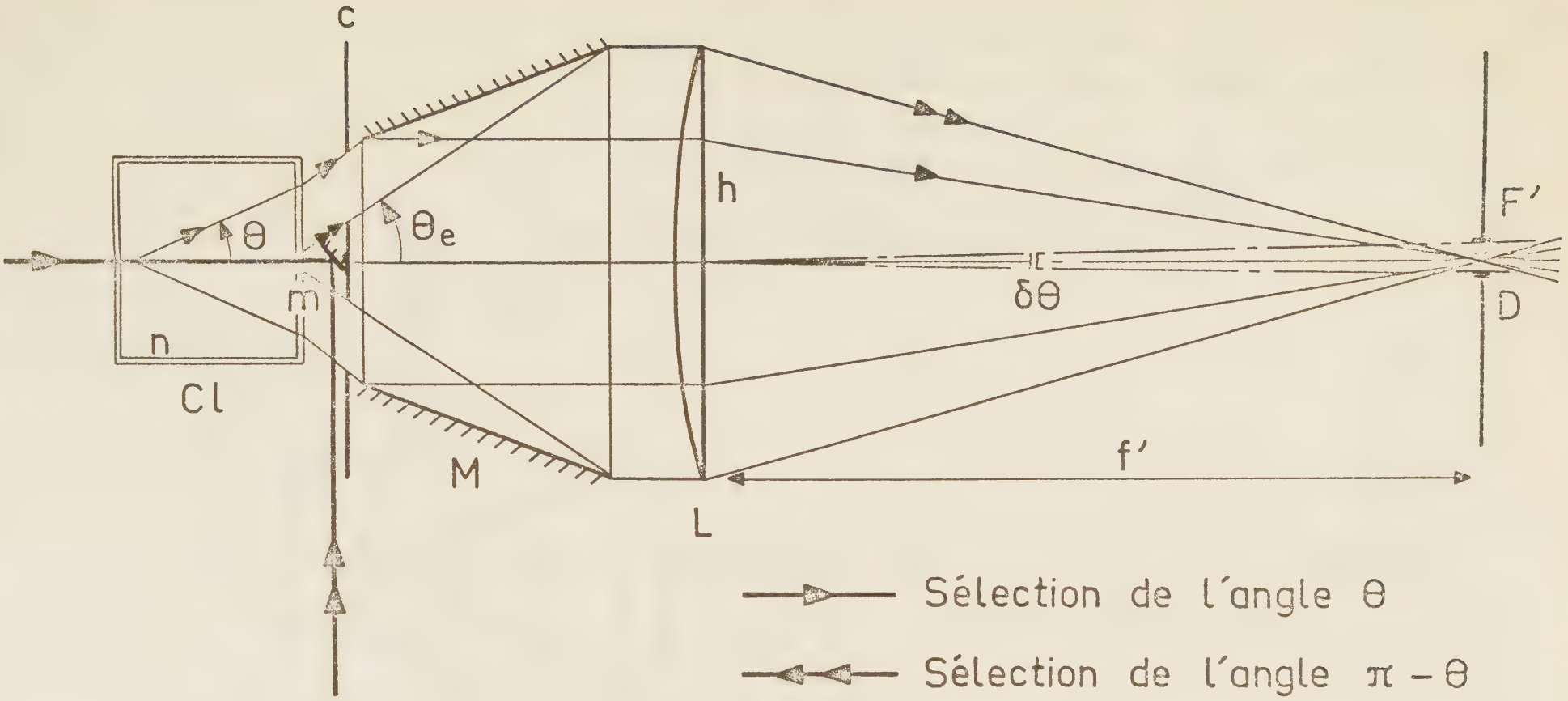


Fig. 5 : Système de collection à miroir conique

C : Cache
D : Diaphragme circulaire
L : Lentille de focale f' et d'ouverture h
Cℓ : Cellule contenant l'échantillon d'indice de réfraction n
θ : Angle de diffusion dans l'échantillon
θe : " " " l'air
M : Cône réflecteur de demi-angle au sommet θe/2
m : Miroir plan

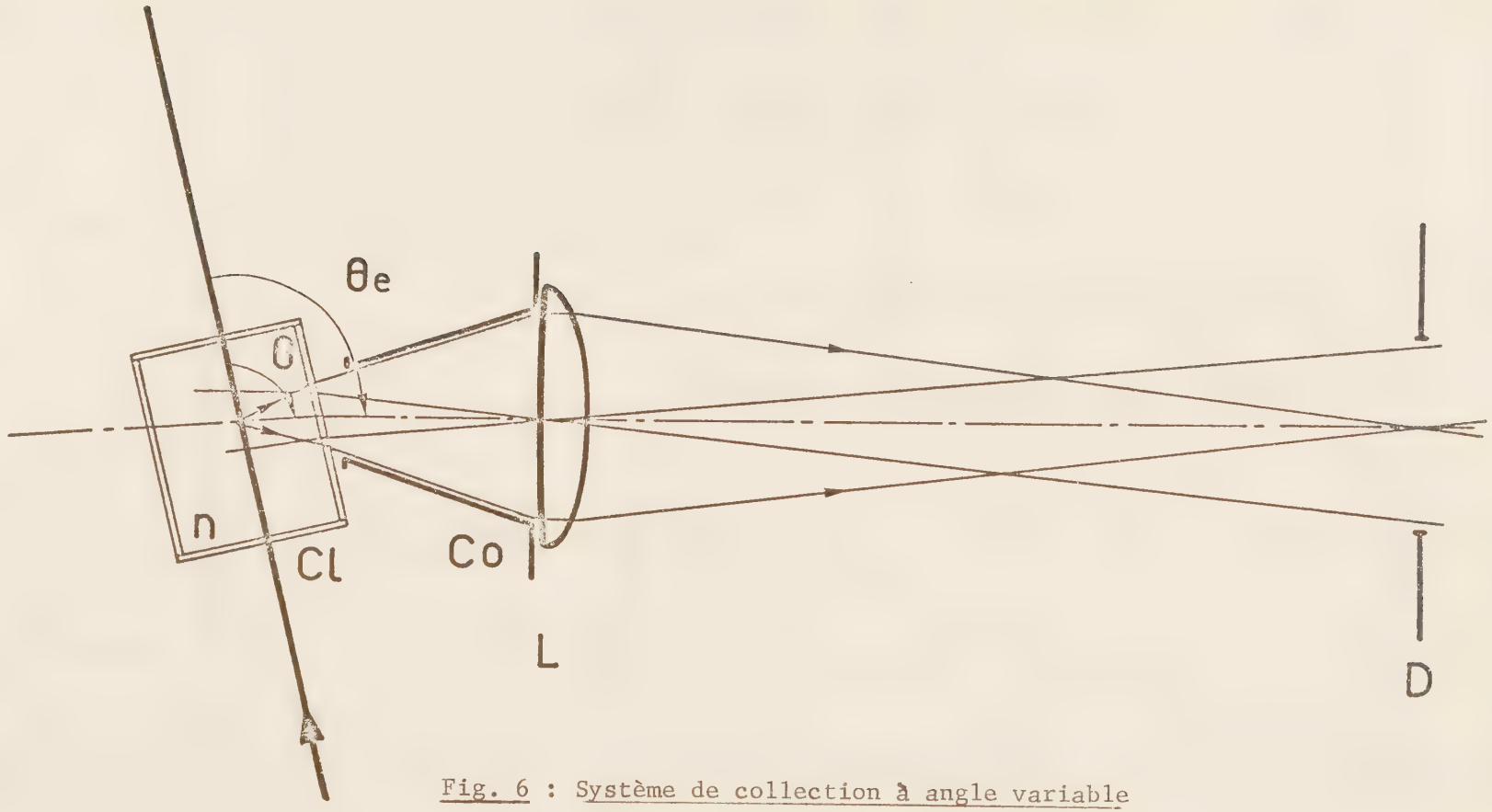


Fig. 6 : Système de collection à angle variable

Cℓ : Cellule contenant l'échantillon d'indice n

Co : Cône matérialisant le pinceau de lumière diffusée

L : Lentille de collection

D : Diaphragme matérialisant l'image du volume diffusant

θ,θe: Angle de diffusion dans le milieu ou dans l'air

on a : $n\cos\theta = \cos\theta_e$.

au demi-angle de diffusion dans l'air : $\theta e/2$, d'une lentille plan-sphérique L de focale f' et de diamètre 2 h, et d'un diaphragme circulaire de diamètre D situé au foyer F' de L . Un cache annulaire C occulte la lumière diffusée par les faces de la cellule ($C\ell$) contenant le corps à étudier, dont l'indice de réfraction est n . Un petit miroir m dévie le faisceau incident.

D est déterminé par $\delta\theta$: $D=f' \frac{\delta\theta}{n}$; f' est choisi pour que la tache d'aberration sphérique $\delta_{y'}$ soit négligeable devant D : par exemple, $\delta_{y'} \sim \frac{D}{20}$. Ceci conduit à prendre alors $f' \sim \frac{h}{\delta\theta^{1/3}}$.

Notons qu'il est possible, en changeant le sens de propagation de la lumière incidente, de sélectionner aussi l'angle $\pi-\theta$. Ce système a cependant l'inconvénient d'être à angle fixe, et surtout de ne pas permettre la suppression totale de la lumière diffusée élastiquement par les faces de l'échantillon.

- Le 2ème système (fig. 6), permet de faire varier de façon continue l'angle de diffusion entre quelques degrés et 180 degrés. Il est constitué d'une lentille L , qui conjugue le volume diffusant avec un diaphragme D sélectionnant la lumière diffusée à l'exclusion de toute autre lumière parasite. C'est aussi pour éliminer la lumière parasite que l'ouverture utile de L est matérialisée par un cône (CO). La conjugaison optique doit être telle que l'inclinaison maximum des rayons sur l'axe soit inférieure à $\delta\theta_e$. Il est évident que dans ce cas l'aberration sphérique sera négligeable pour les lentilles généralement utilisées.

L'inconvénient majeur de ce système de collection réside dans le peu de flux collecté : le rapport des étendues géométriques du 1er système et du 2ème système est de l'ordre de $1/\delta\theta_e$.

c) L'analyse en fréquence de la lumière diffusée

Elle est effectuée par un interféromètre Fabry-Perot confocal dont l'intervalle spectral libre $\Delta\nu_{FP}$ (distance en fréquence de 2 modes résonants consécutifs) est égal à celui de la cavité du laser utilisé, soit 213, 545 MHZ. Tout se passe donc pour l'ensemble du Fabry-Perot et du laser comme si la source lumineuse était monomode [29] [30].

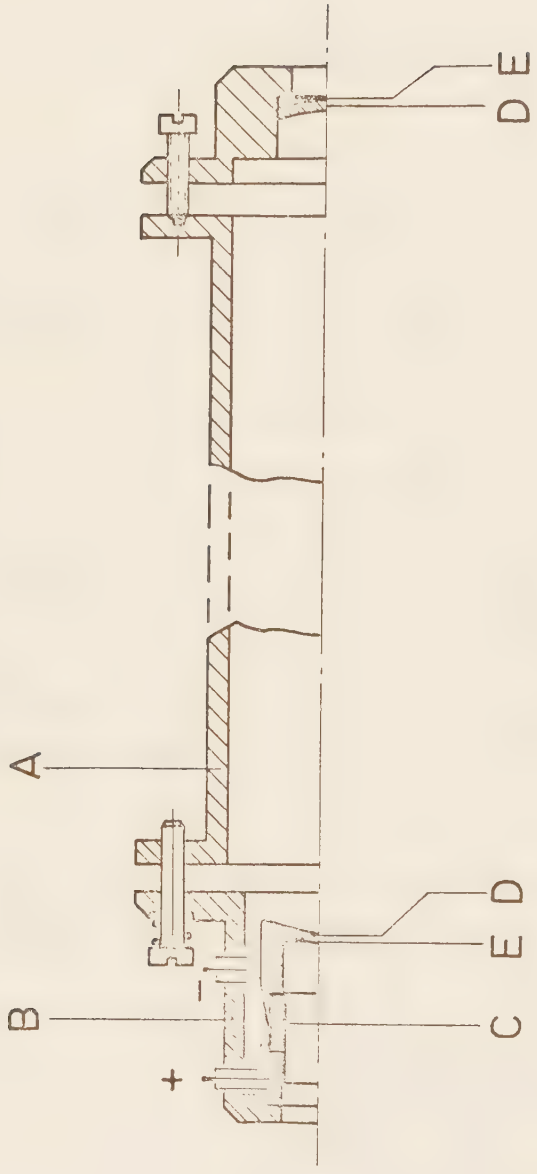


Fig. 7 : Réalisation pratique du F-P

A : Cylindre en invar d'environ 350 mm de longueur

B : Support en invar de la céramique piezo-électrique

C : Céramique piezo-électrique

D : Miroirs sphériques

E : Collage

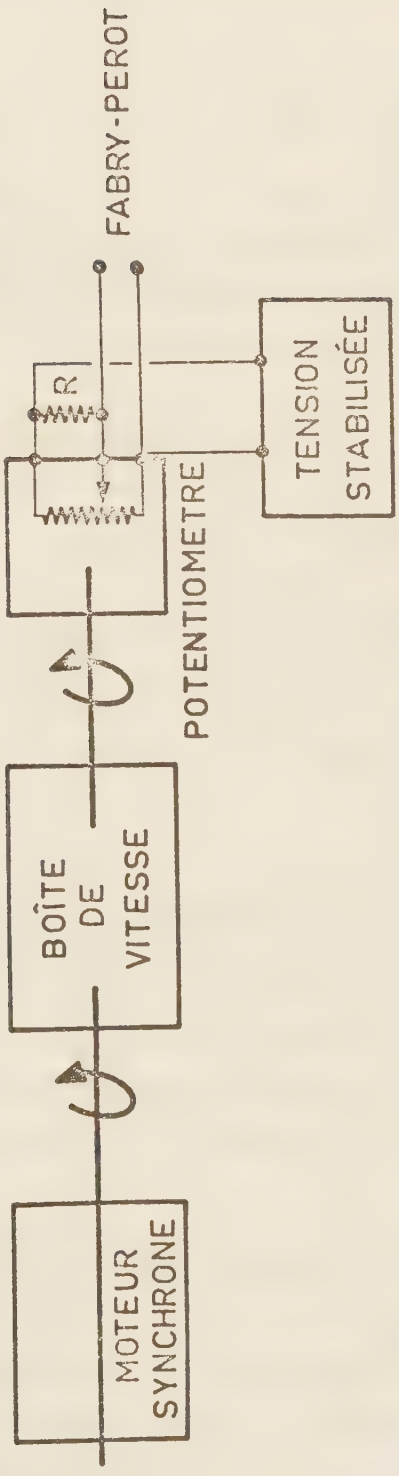


Fig. 8 : Balayage du F-P

La finesse F du Fabry-Perot confocal (définie comme le rapport de l'intervalle spectral libre $\Delta\nu_{FP}$ à la largeur à mi-hauteur $\delta\nu$ du pic de transmission : $F = \frac{\Delta\nu_{FP}}{\delta\nu}$) dépend principalement du facteur de réflexion R des miroirs utilisés :

$$F = \frac{\pi R}{1-R^2} \quad .$$

Les miroirs en notre possession permettent les finesses effectives suivantes : 5-25-60-100. Ces miroirs étant réfléchissants sur toute leur surface, la transmission théorique ne pourra excéder 50 %. Nous avons mesuré, par exemple, une transmission de 41 % pour le Fabry-Perot de finesse 25.

La figure 7 montre la réalisation pratique de cet instrument, effectuée par les Ets. Jobin-Yvon. Les miroirs sont fixés en 3 points par une colle plastique n'apportant aucune contrainte au séchage.

Le balayage en fréquence de l'interféromètre est assuré par une céramique piézo-électrique qui modifie l'écartement des miroirs. Le balayage d'un ordre correspond à une variation de longueur de $\lambda_o/4$ de la céramique (λ_o est la longueur d'onde moyenne de la radiation à analyser), nécessitant un accroissement de tension d'environ 140 V.

Le balayage de l'appareil est périodique : la céramique est alimentée par une tension en dent de scie permettant le défilement d'environ 4 ordres par période. Cette tension est fournie par l'intermédiaire d'un potentiomètre linéaire et ultra-continu à piste de plastique, alimenté par une tension stabilisée. Ce potentiomètre est entraîné par un moteur synchrone couplé à une boîte de vitesse qui permet de faire varier la période T de la dent de scie entre 0,2 s et 200 s.

La variation de longueur de la céramique n'étant pas strictement proportionnelle à la tension appliquée, une résistance additionnelle R entre le curseur du potentiomètre P et l'alimentation en tension permet de modifier la forme de la dent de scie et de compenser presque totalement ce défaut de linéarité (fig. 8). Cette non-linéarité se traduit, nous le verrons plus loin, par un élargissement de la fonction d'appareil. La figure 9 compare les formes de la fonction d'appareil avec ou sans compensation de non-linéarité.

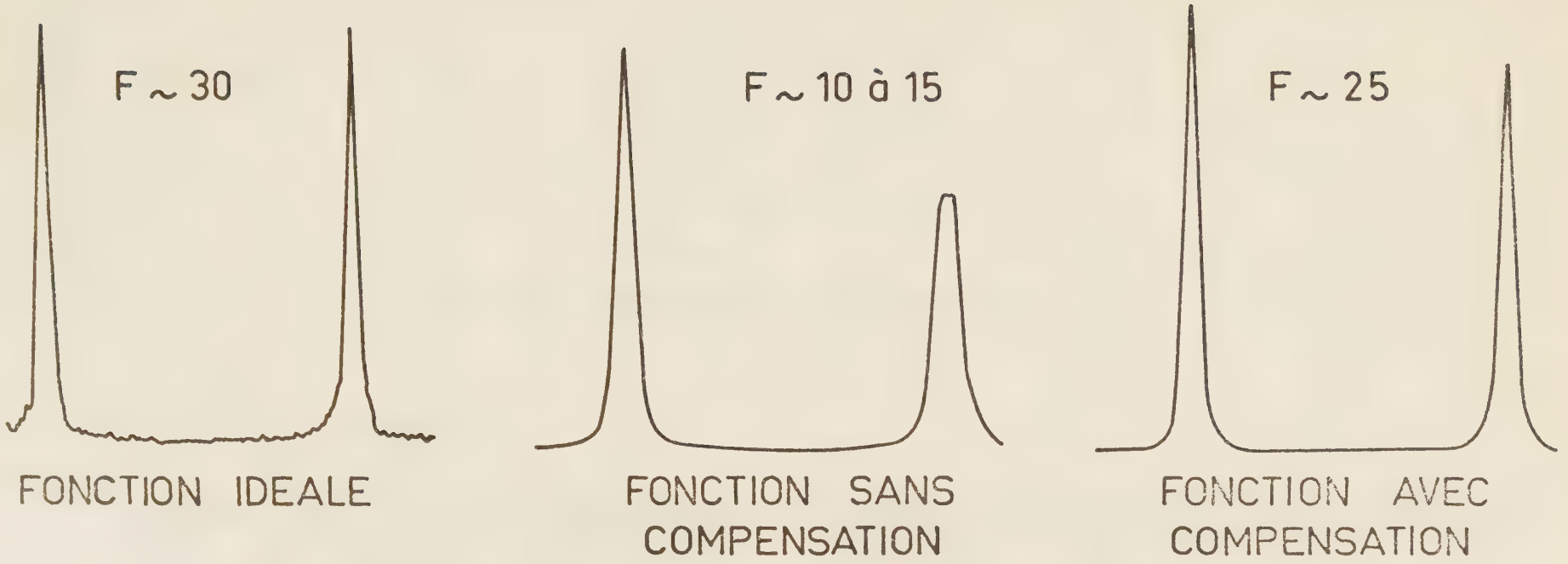


Fig. 9 : Compensation de la non-linéarité

La fonction d'appareil "idéale" a été obtenue avec une seule accumulation.

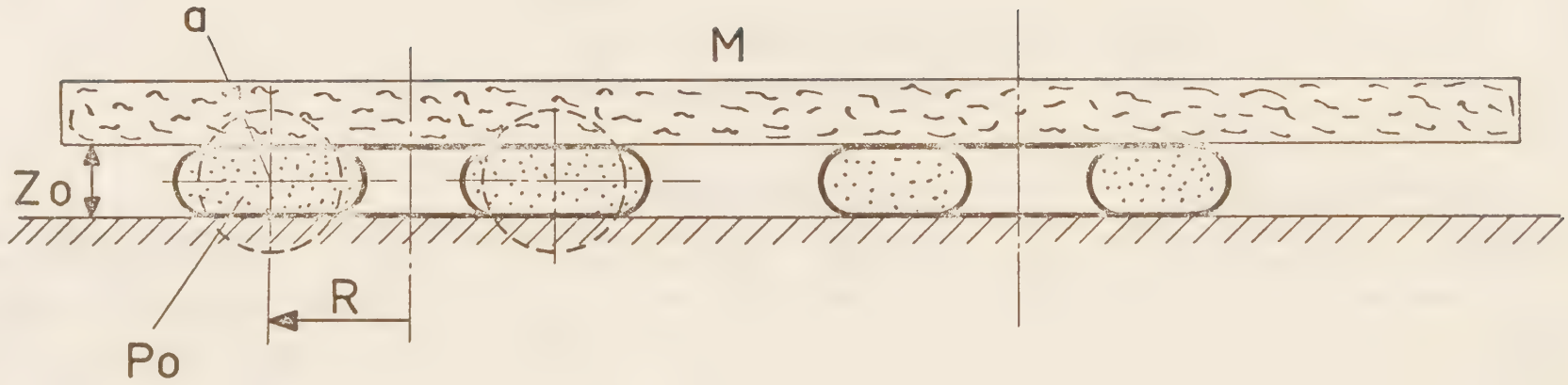


Fig. 10 : Suspension pneumatique de la dalle

p_o : Pression

R : Rayon moyen des chambres à air

M : Masse de la dalle

ω_o : Fréquence de résonance de vibration $\omega_o=(g/Z_o)^{1/2}$

g : Accélération de la pesanteur

a : Section des chambres à air

Z_o : Hauteur moyenne de la dalle $Z_o \sim 1{,}8\ a$

En 1 : fonction d'appareil idéale

En 2 : fonction d'appareil sans compensation de non-linéarité

En 3 : fonction d'appareil avec compensation de non-linéarité.

Les défauts de stabilité de tension, de continuité du potentiomètre, de stabilité de la période du balayage, conduisent à des fluctuations dans le balayage du F-P inférieures à 0,1 MHZ, et donc parfaitement négligeables.

d) Filtrage des vibrations mécaniques

Les vibrations mécaniques de l'ensemble ont pour effet de moduler la fonction d'appareil. A titre d'exemple, il suffit d'une vibration dont l'amplitude au niveau des miroirs est de 30 $\mathring{A}$ pour moduler à 100 % le pic de transmission d'un F-P de finesse 50.

Pour s'affranchir des vibrations du bâtiment dans lequel est montée l'expérience, l'ensemble de l'appareillage optique est monté sur une dalle en granit. Cette dalle pèse 800 kg et repose sur 6 chambres à air réunies entre elles de façon à diminuer le couple de rappel (fig. 10) [31].

Si M est la masse de la dalle chargée, g l'accélération de la pesanteur, ω_o la fréquence de résonance de vibration, R le rayon moyen des chambres, a celui de leur section, p_o la pression à l'intérieur, N le nombre de chambres utilisées, on établit la relation approchée :

$$Mg \approx 4\pi R\, p_o\, a\, N\left(2 - \frac{g}{a\omega_o^2}\right)^{1/2}$$

qui peut se mettre sous la forme simplifiée, quand l'écrasement des chambres sous le poids de la dalle modifie leur diamètre d'environ 10 % :

$$\begin{cases} N\, p_o\, a\, R \approx 0{,}18\, Mg \\ \omega_o^2 \approx g/1{,}8\, a \end{cases} .$$

A titre indicatif, pour une dalle de $Mg=800$ kg posée sur $N=6$ pneumatiques de section $a=8$ cm et de rayon $R=15$ cm, on obtient une pression $p_o \sim 200\ g.cm^{-2}$ et une fréquence $\omega_o \sim 0{,}5$ HZ. Cette fréquence de résonance très basse permet un excellent filtrage des vibrations mécaniques : la figure 11

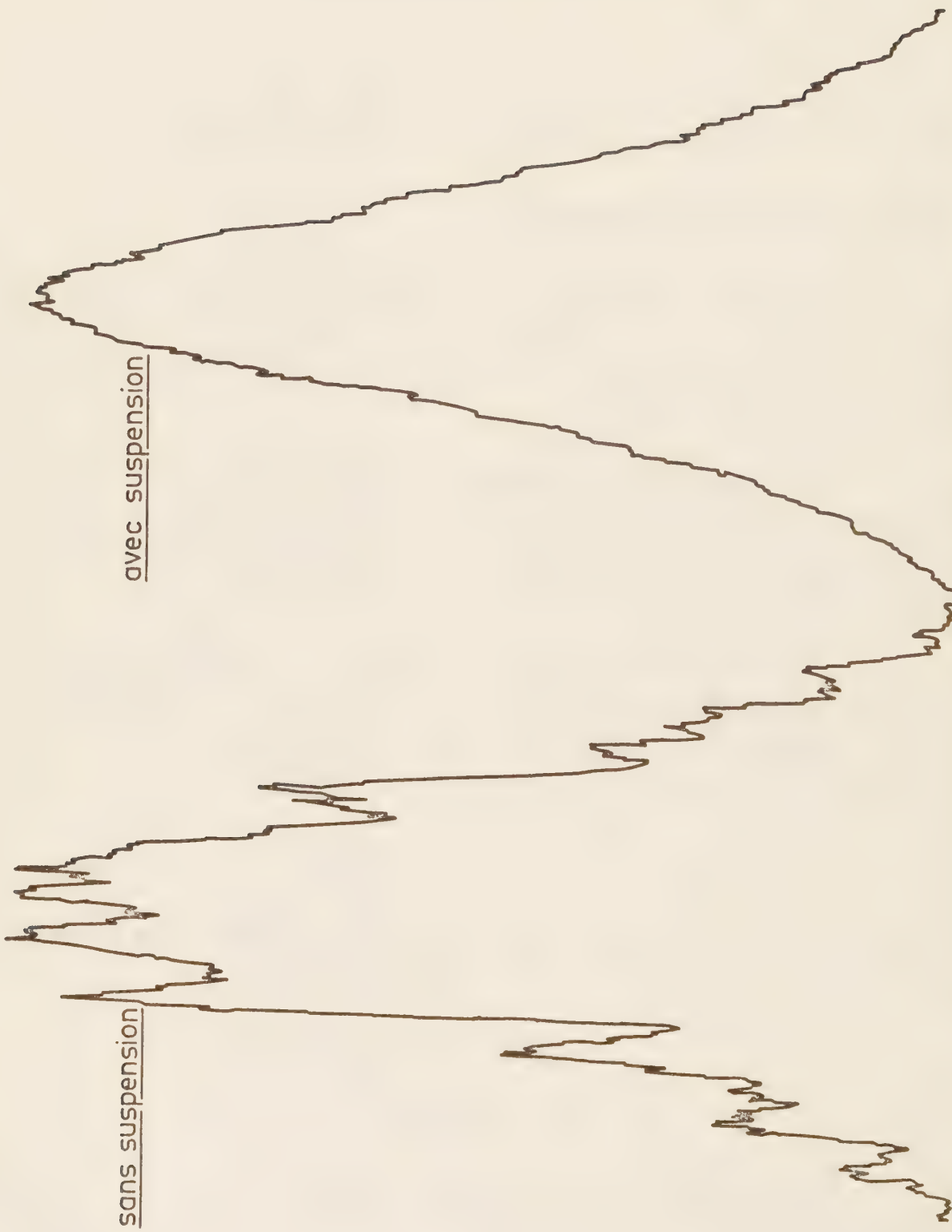


Fig. 11 : Comparaison de la fonction d'appareil avec ou sans suspension

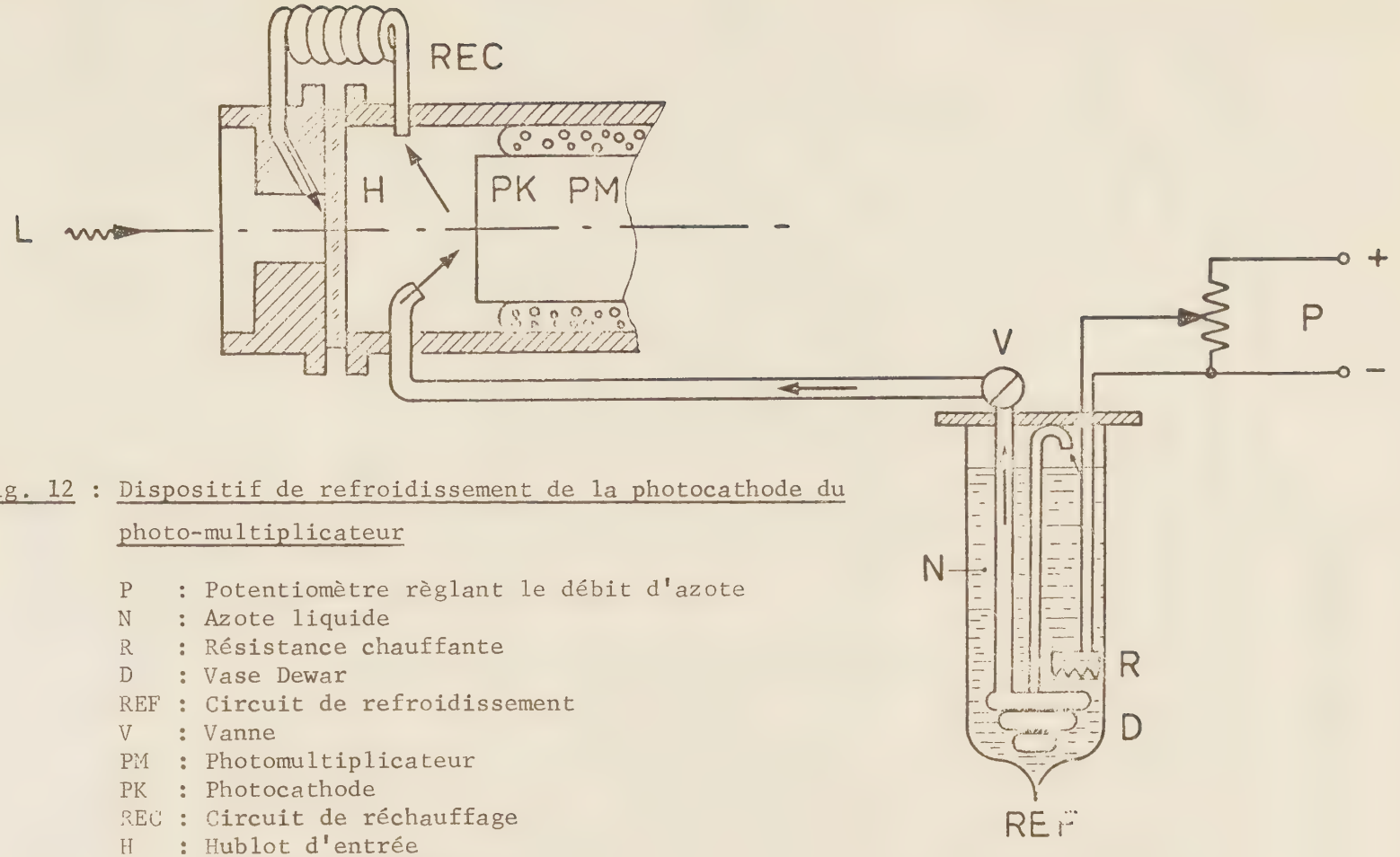


Fig. 12 : Dispositif de refroidissement de la photocathode du photo-multiplicateur

P : Potentiomètre règlant le débit d'azote
N : Azote liquide
R : Résistance chauffante
D : Vase Dewar
REF : Circuit de refroidissement
V : Vanne
PM : Photomultiplicateur
PK : Photocathode
REC : Circuit de réchauffage
H : Hublot d'entrée
L : Lumière incidente

illustre l'efficacité du dispositif. On y voit le pic de transmission du F-P enregistré avec et sans suspension pneumatique.

e) Détection du signal lumineux

La lumière diffusée et filtrée en fréquence par le Fabry-Perot est détectée par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur dont la photocathode est refroidie par un jet d'azote gazeux (fig. 12) dont la température est constante et le débit réglable. C'est ce même jet d'azote qui, réchauffé, est envoyé sur le hublot d'entrée pour empêcher la formation de givre ou buées dûs à la vapeur d'eau. Ce système se stabilise donc de lui-même, une plus basse température de la photocathode demandant un plus gros débit d'azote, et donc un réchauffement plus efficace au niveau du hublot.

Le photomultiplicateur est un exemplaire 56 TVP de chez RTC, trié pour son faible courant d'obscurité ; il comporte 14 dynodes, ce qui lui procure un gain de 10^8 pour une tension d'alimentation de 2140 V. La photocathode est du type S20. Il peut être utilisé sur l'expérience en détection continue (forte résistance de charge) ou en comptage de photons. Dans ce dernier cas, nous avons mesuré 2500 cp/s d'obscurité à 20 C, et 900 cp/s une fois refroidi à -42 C ; si l'on sélectionne les photo-électrons provenant de la photocathode par un discriminateur les séparant des impulsions parasites, on mesure 450 cp/s à 20 C, et 26 cp/s à -42 C. Il est à noter que la réduction du nombre de coups par refroidissement est pratiquement réalisée quand la température de la photocathode est inférieure à -10 C.

f) Régulation en température de l'échantillon

Lorsque cela est nécessaire, l'échantillon (Cℓ) est placé dans un four (fig. 13) constituée d'une enceinte externe massive en cuivre (A), d'une enceinte interne en aluminium B en contact étroit à la fois avec l'échantillon et A . Des orifices sont situés sur l'axe et perpendiculairement à l'axe pour éclairer l'échantillon et observer la lumière diffusée à petit angle ($0\text{-}10^\circ$), grand angle ($170\text{-}180^\circ$) et autour de 90°. La température est repérée par un thermocouple (th) situé sur l'échantillon.

La régulation en température est assurée par le traitement "intégration, dérivation, proportionnalité" du signal d'erreur qui apparait entre la résistance en platine (R_p = 50 Ω) située au contact du four et une résistance R'

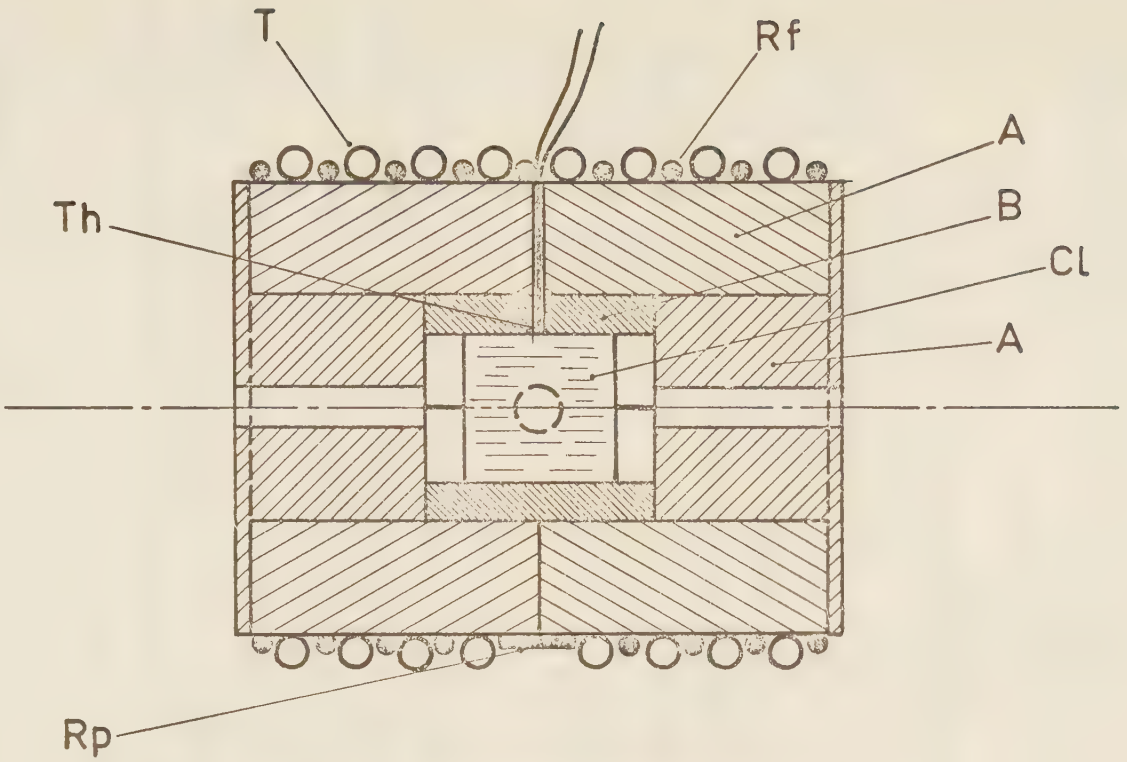


Fig. 13 : Four de régulation thermique

Cℓ : Echantillon
A : Enceinte externe
B : Enceinte interne
Th : Thermocouple
Rp : Résistance de platine
Rf : Résistance chauffante
T : Tuyau de refroidissement.

affichée. Ce signal déclenche quand il y a lieu le chauffage du four par l'intermédiaire d'une résistance chauffante R_f .

La gamme des températures possibles n'est limitée normalement que par le minimum de la température ambiante. Nous avons abaissé ce seuil jusqu'à 8 C en faisant circuler un fluide (eau et alcool méthylique) à -3 C autour du four dans les tuyaux T prévus à cet effet. Aucune buée n'est apparue sur les hublots de la cellule, phénomène qui aurait certainement eu lieu si la température exigée avait été plus basse.

2/ - Fonctionnement en accumulation

En vue de la détection des très faibles signaux, avec cependant un bon rapport signal/bruit, et pour s'affranchir des dérives en fréquences inévitables du laser, l'ensemble de la manipulation fonctionne en accumulation sur un enregistreur multicanal. Les spectres obtenus durant un cycle (τ) de l'expérience (τ peut être différent de T , période de la dent de scie : nous le verrons plus loin) sont additionnés les uns aux autres dans un enregistreur multicanal. Le rapport signal/bruit augmentera donc comme la racine carrée du nombre d'accumulations.

Pour que ces additions successives aient un sens, il faut que les fréquences des différents spectres (qui sont toutes référées à la fréquence excitatrice ν_o) se correspondent rigoureusement. Or ν_o change sans cesse du fait des dilatations thermiques inévitables de la cavité du laser : il faudra donc avant chaque accumulation rechercher la fréquence du laser par rapport à la résonance du F-P, et commencer l'accumulation au moment précis de la coïncidence. Les fréquences des différents spectres sont ainsi recalibrées sans cesse par rapport à la fréquence excitatrice.

Il est d'autre part primordial de connaître la forme exacte de la fonction d'appareil qui a servi à engendrer le spectre ; on est ainsi en mesure de retrouver la forme originale du spectre diffusé. Pour cela on analysera la lumière diffusée pendant la moitié d'un cycle, et la lumière excitatrice seule durant l'autre moitié, les flux correspondants étant du même ordre de grandeur (fig. 22). Cette façon de procéder a aussi l'avantage de déterminer exactement la valeur du fond continu sous le spectre (dû aux raies Brillouin, Rayleigh dépolarisé, Raman, etc... non résolues), et donc de permettre la mesure du rapport Landau-Placzek (rapport des intensités Rayleigh et Brillouin).

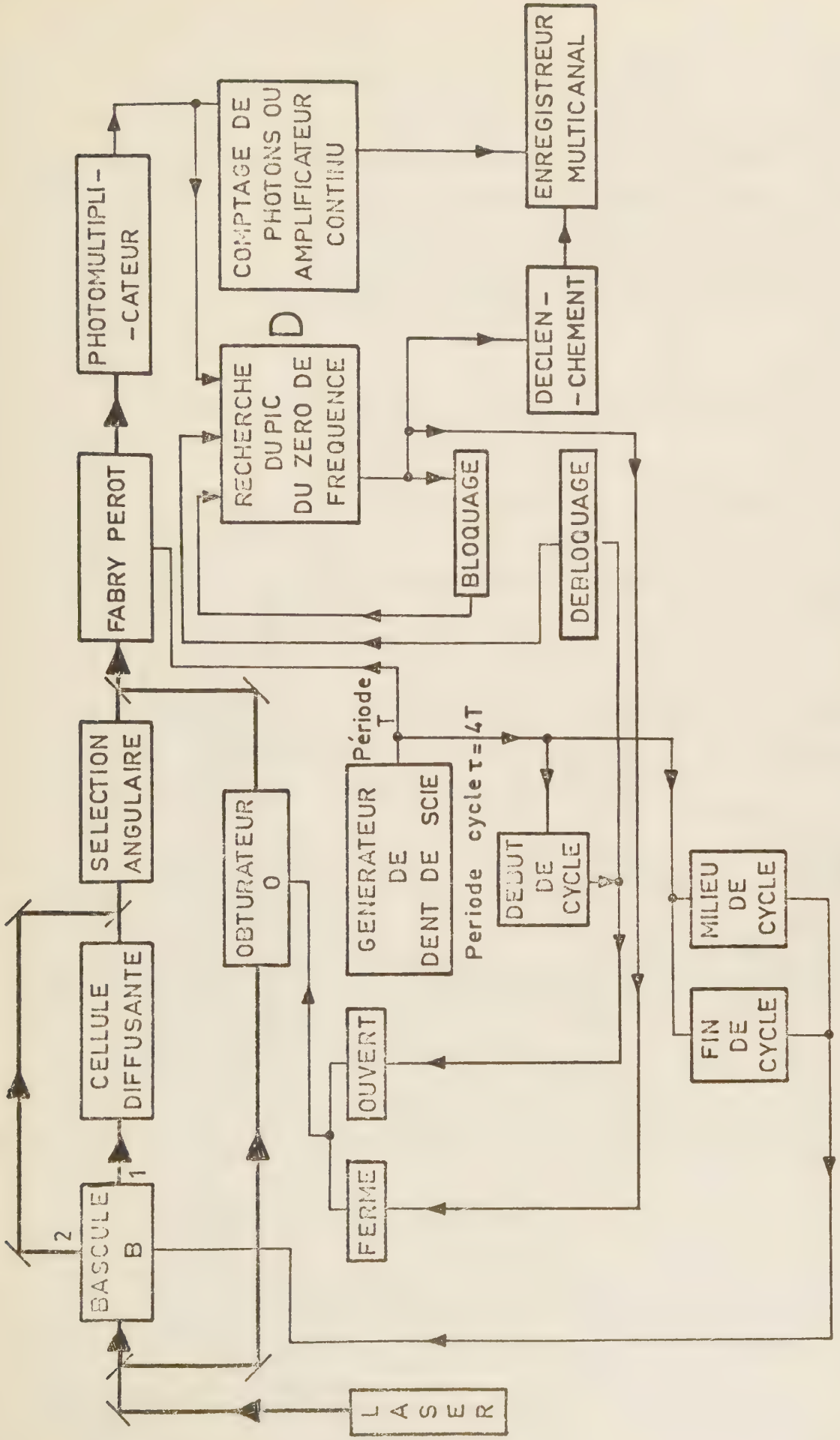


Fig. 14 : Fonctionnement de l'expérience en accumulation

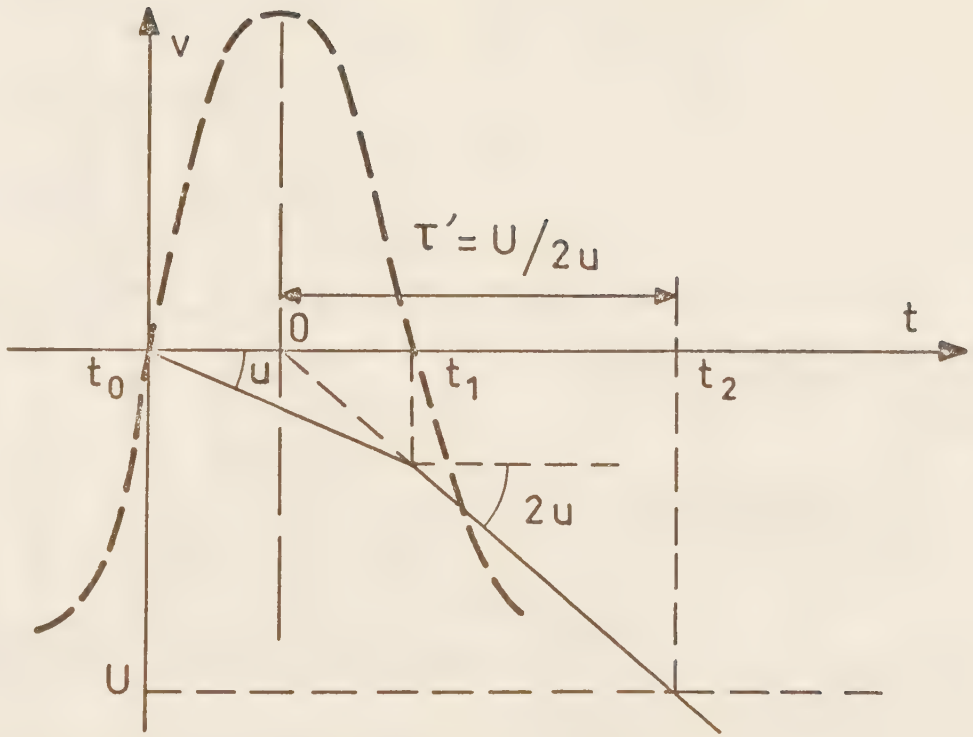


Fig. 15 : Méthode de recherche du zéro en fréquence

t_o : 1er instant de comparaison
t_1 : 2ème instant de comparaison
u : Pente d'intégration à partir de t_o
2_u : " " " t_1
U : Tension de comparaison après intégration
$\tau'=U/2u$: Temps constant qui sépare le centre du pic O de l'instant t_2 où la tension U est atteinte et où commence l'accumulation.

Pour réaliser tout ce qui précède, on prélève (fig. 14) une petite partie du faisceau laser incident que l'on envoie directement sur le Fabry-Perot par l'intermédiaire d'un obturateur O, que chaque début de cycle bascule en position "ouvert". Le F-P étant balayé de façon continue, lorsque le pic de résonance du F-P est centré sur la fréquence du faisceau incident, un détecteur de maximum (D) déclenche l'enregistrement du spectre de la lumière diffusée sur le multicanal, et ceci, après avoir basculé O en position "fermé". Cette procédure de recherche du pic du "zéro" de fréquence est alors arrêtée jusqu'à la fin du cycle.

Le début du cycle suivant débloque (D), bascule (O) en position "ouvert", et un nouveau cycle recommence.

Il est à noter que le signal "début de cycle" ne s'effectue pratiquement pas au début réel du cycle mais après le temps Δt , de façon à déclencher sur le 2ème mode du F-P ; ceci évite les recouvrements inévitables des modes dûs à la chute brusque de tension de la fin de la dent de scie avec le premier mode de la période T suivante (fig. 16).

Indépendamment de ceci, une bascule B envoie la lumière diffusée par la cellule sur le F-P pendant la 1ère moitié du cycle, et de la lumière provenant directement du laser pendant la 2ème moitié.

Le détecteur de maximum [32] fonctionne de la manière suivante (fig. 15) : un premier comparateur de tension distingue 2 points symétriques A et B sur le pic de coïncidence ; M délivre à partir du temps $t_o(A)$ une tension u , et à partir du temps $t_1(B)$, une tension $2u$. Ces tensions sont intégrées, et un 2ème comparateur déclenche l'enregistrement au temps t_2 lorsqu'une valeur U des tensions intégrées est atteinte. Ceci a lieu après un temps $\tau' = t_2 - \frac{t_o+t_1}{2} = \frac{U}{2u}$ constant par rapport au centre du pic. Ce système très fiable permet d'effectuer 2 mesures comparatives au lieu d'une et reste insensible aux faibles fluctuations d'intensité du pic de déclenchement.

3/ - Compensation des non-linéarités

La correspondance fréquence n° de canal de l'enregistreur multicanal doit rester absolument linéaire durant le temps de l'expérience, si l'on veut que les spectres s'additionnent les uns aux autres avec des dérives négligeables devant la résolution demandée.

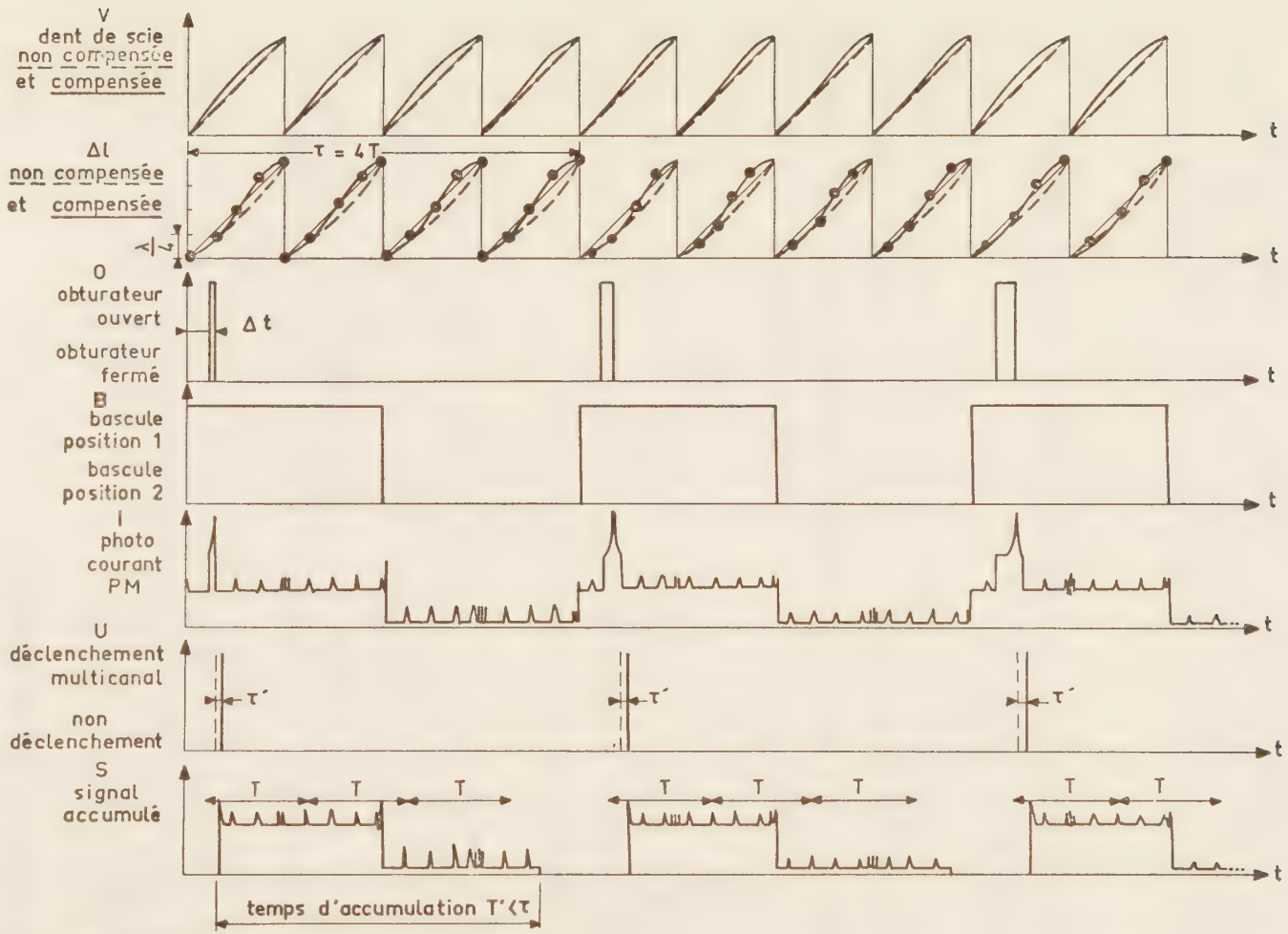


Fig. 16 : Compensation totale des non-linéarités

V : Tension aux bornes de la céramique, non compensée et compensée par R (voir fig. 6)

$\Delta\ell$: Allongement de la cavité F-P sous l'action de V (compensée et non compensée). On balaye un ordre quand $\Delta\ell$ varie de $\lambda/4$ (4 ordres sur la figure).

O : Tension aux bornes de l'obturateur

Δt : Retard apporté à la recherche du zéro en fréquence

B : Tension aux bornes de la bascule

i : Photocourant du photomultiplicateur

U : Tension servant à déclencher le multicanal, envoyée avec un retard constant τ (voir fig. 12) après la coïncidence avec le zéro en fréquence.

S : Signal accumulé dans le multicanal, durant le temps $T'_{<\tau}$.

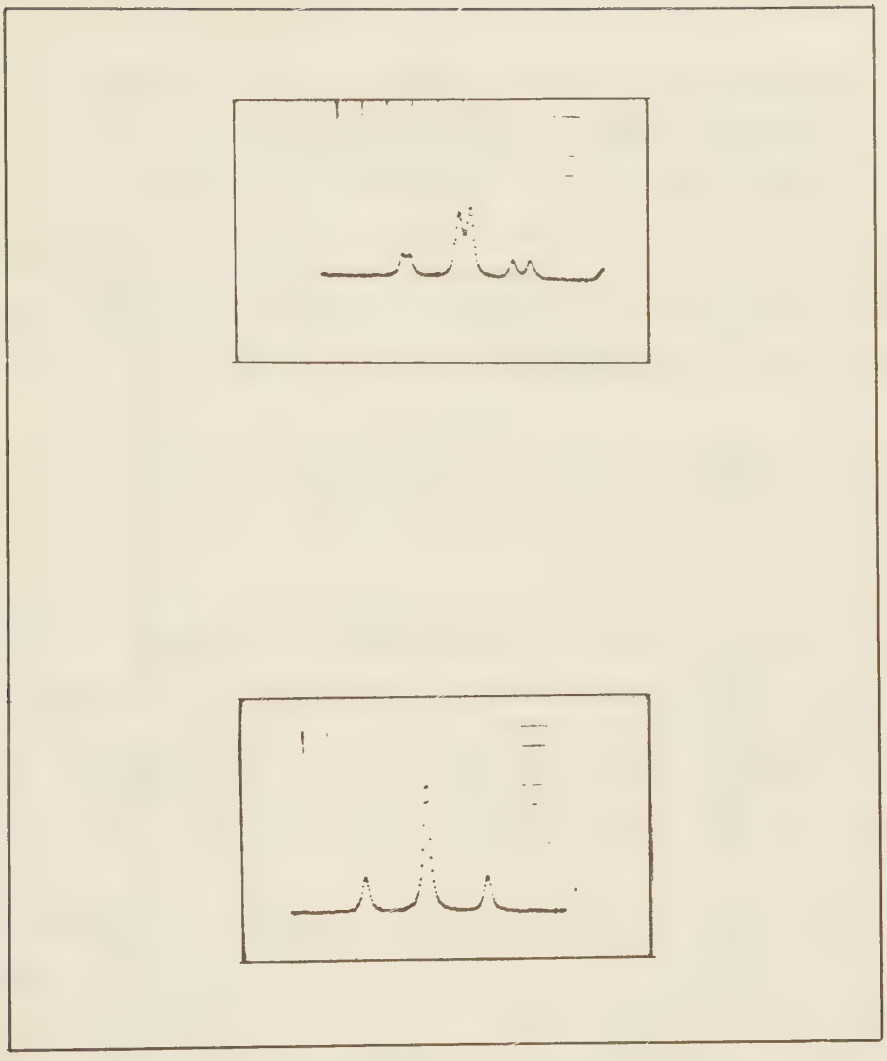


Fig. 17 : Illustration de la méthode précédente : photographie d'un spectre Brillouin

La 1ère photographie montre le 1er ordre immédiatement après le déclenchement ; on voit nettement le dédoublement des pics Rayleigh et Brillouin, qui augmente avec l'éloignement du pic de déclenchement. La 2ème photographie montre l'ordre correspondant au déclenchement, mais après un retard de T : le dédoublement n'est pas appréciable.

Or nous avons vu qu'il restait un défaut de non-linéarité dû à la céramique piezo-électrique, qui élargit la fonction d'appareil de quelques MHZ, ce qui est inacceptable pour des finesses supérieures à 20.

La solution que nous avons employée est la suivante (fig. 16) : on accumule les spectres durant un cycle de durée $\tau = 4T$, et l'on ne conserve comme "bon" enregistrement que les spectres (S) se déduisant du pic ayant servi au déclenchement par un retard de $T = \frac{\tau}{4}$. Ce retard T étant constant (à la précision de la périodicité et de la reproductibilité de la dent de scie près), les spectres (S) s'accumulent exactement en phase les uns par rapport aux autres, et ceci quelle que soit la non-linéarité du balayage.

Il est bien sûr nécessaire que la dérive du laser durant T soit ou constante, ou négligeable ; T peut être choisi en conséquence : nous avons été amené à prendre T=2s .

La figure 17 illustre l'efficacité de la méthode ; on a volontairement accru la non-linéarité de conversion en supprimant la résistance additionnelle du potentiomètre délivrant la dent de scie. L'accumulation a duré 2 cycles, et la dérive en fréquence du laser durant ce temps a été telle que les pics de déclenchement ont été séparés par un intervalle spectral libre (voir fig. 16).

D'autre part nous avons vérifié en modulant le faisceau entre 0 et 107 MHZ avec un modulateur électro-optique que la conversion fréquence-n° de canal restait linéaire autour du mode (S), et que l'élargissement des pics de ce mode au fur et à mesure de l'accumulation restait absolument négligeable.

Il a été vérifié de même que la mesure de l'intervalle spectral libre exprimé en nombre de canaux ne dépendait pas du nombre d'accumulations même si l'un des pics servant à la mesure était élargi par les non-linéarités de conversion.

4/ - Utilisation du Fabry-Perot confocal en double passage

Si l'on analyse une 2ème fois la lumière diffusée en la renvoyant dans le F-P, on réalise ce que l'on appelle un "double-passage" [33] [34] [35]. Les avantages fondamentaux du Fabry-Perot confocal demeurent : c'est-à-dire principalement une grande stabilité mécanique et une étendue géométrique utile

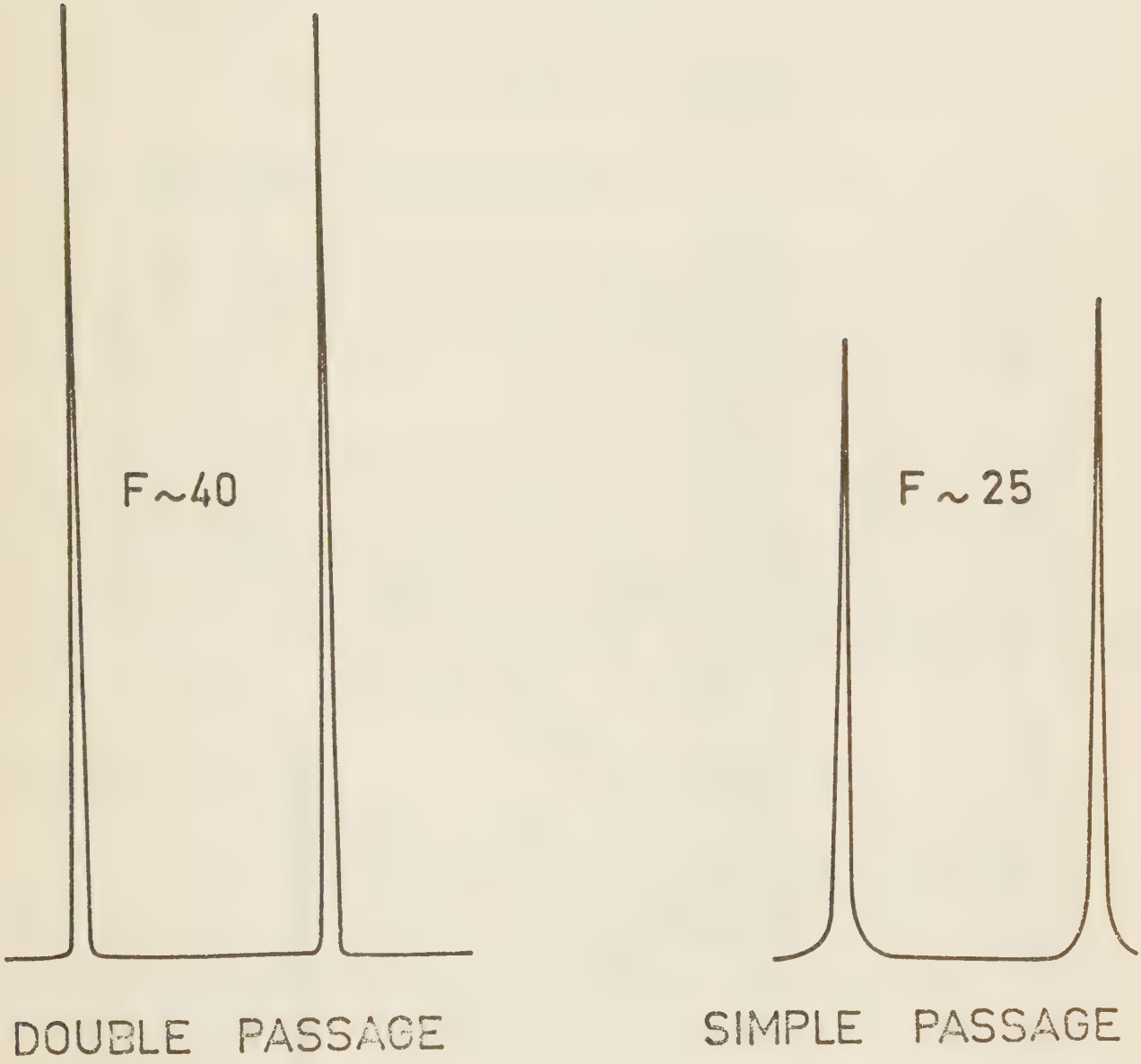


Fig. 18 : Fonction d'appareil du F-P confocal utilisé en simple ou en double passage

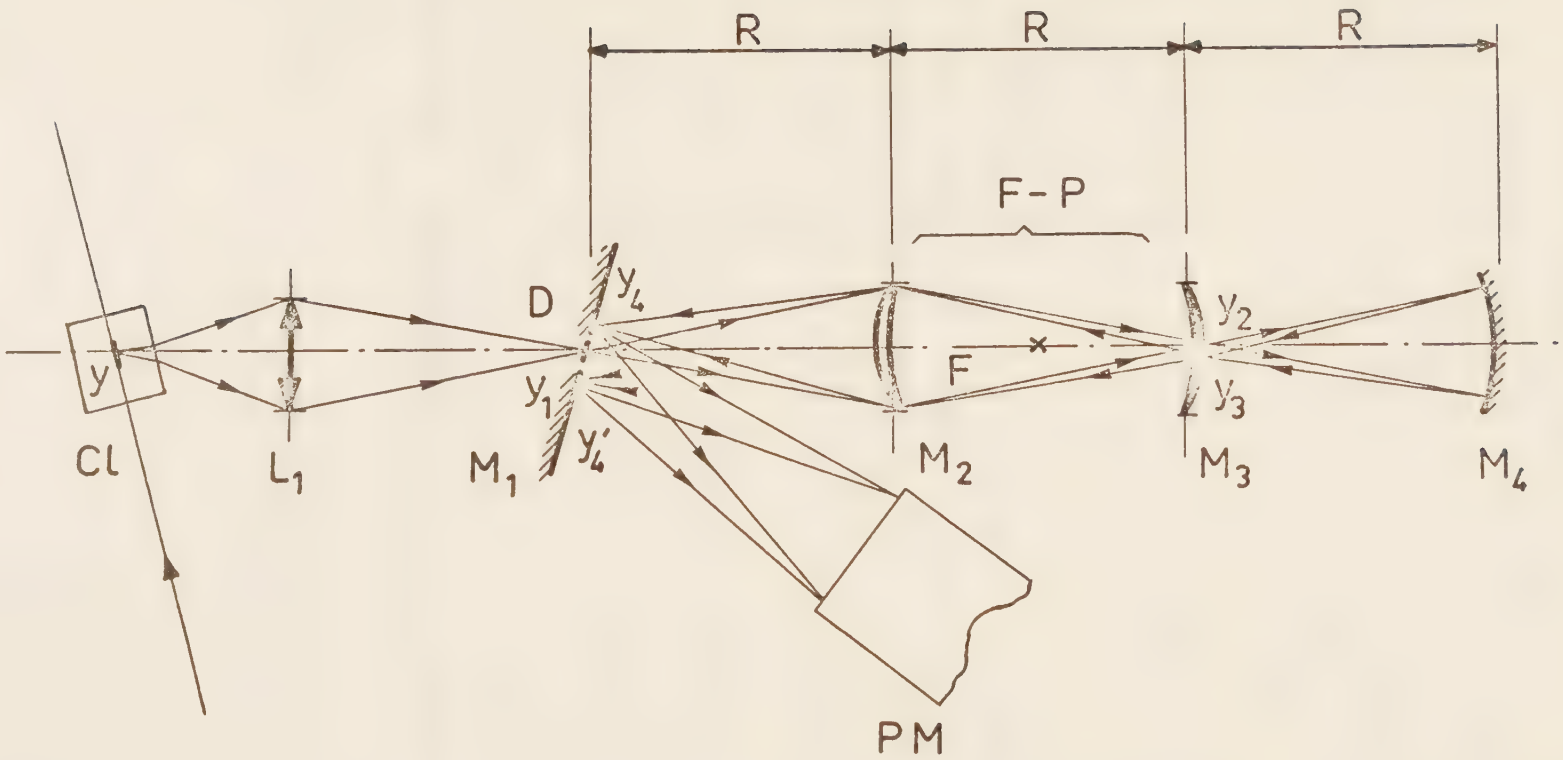


Fig. 19 : Montage du F-P confocal en double passage

$C\ell$: Cellule diffusante

L_1 : Lentille de collection

D : Trou de collection

M_2,M_3 : Miroirs du F-P (rayon R)

M_4 : Miroir sphérique (rayon R)

M_1 : Miroir plan

$y=y_1=y_2=y_3=y_4=y'_4$: Images successives du volume diffusant

PM : Photomultiplicateur.

qui augmente avec la résolution [36]. Mais viennent s'y ajouter une finesse accrue (facteur 1,6 environ) et surtout un contraste très amélioré : le contraste en double passage est le carré de celui du simple passage. Ceci permet la détection de raies qui, sans cela, resteraient masquées par un pic central intense dû en général à la diffusion élastique des impuretés de l'échantillon ("fausse diffusion"). La figure 18 permet de comparer les réponses instrumentales du F-P en simple et double passage.

a) Description du montage en double passage

Nous avons profité de la section rectangulaire du faisceau diffusant (dans le cas du 2ème système de collection) pour ne pas réduire l'étendue géométrique utile du F-P confocal en renvoyant le faisceau sur lui-même (fig. 19).

Le rayon de courbure externe des lames qui constituent les miroirs (M_2,M_3) du F-P a été calculé pour que le foyer de la lentille ainsi constituée soit confondu avec le foyer du miroir correspondant. M_4 est un miroir de même rayon de courbure (R) que M_2 et M_3, dont le centre est situé sur M_3 légèrement hors de l'axe principal. M_1 est un miroir plan troué en son milieu d'une fente D de dimension égale à l'image y_1 du volume diffusant y donné par la lentille L. Il est situé à R en avant de M_2.

b) Fonctionnement

L_1 et D constituent le 2ème système de collection que nous avons décrit. M_2 et M_3 forment de y_1 deux images y_2 et y_2' confondues (après 4 réflexions) sur M_3, avec un grandissement unité. M_4 forme les images y_3 et y_3' de y_2 et y_2' sur M_3 avec un grandissement unité, mais décalées par rapport à y_2 et y_2' de façon à n'avoir aucune partie commune. M_2 et M_3 en forment alors 2 images y_4 et y_4' (après 4 réflexions) sur M_1, symétriques par rapport à y_1. M_1 réfléchit à son tour vers le photomultiplicateur les faisceaux correspondants qui ont subi deux passages dans le F-P.

c) Transmission maximum

Nous avons vu que pour un F-P confocal, la transmission théorique maximum pour un seul passage était de 50 % (dans le cas où les lames sont traitées sur toute leur surface ; si elles sont traitées sur leur moitié,

l'autre étant totalement réfléchissante, la transmission est de 100 %, mais l'étendue géométrique utile est divisée par un facteur 2). En double passage, la transmission ne sera plus que de 25 % au maximum. A titre d'exemple, notre F-P confocal de finesse 25 a une transmission effective de 41 % pour un seul passage et de 16 % en double passage.

d) Contraste

Il est limité par la fraction de lumière incidente réfléchie par M_2 qui vient frapper M_1 . Celle-ci reste très faible quand le règlage est soigné : nous avons mesuré un contraste de 6×10^4 avec le F-P de finesse 25, lorsque le contraste théorique était de 12×10^4.

5/ - Mesure de l'intensité diffusée

La mesure absolue de l'intensité diffusée est pratiquement irréalisable ; nous avons donc fait appel à un "étalon" de diffusion, en la matière le Benzène, dont le facteur Rayleigh R_{BZ} est de l'ordre de 10^{-6} $cm^{-1}.sr^{-1}$ [3]. Ce corps peut en effet s'obtenir très pur, et ses constantes thermodynamiques et optiques sont bien connues.

Le F-P a une étendue géométrique U_o ($U_o \sim 0{,}05$ $mm^2.sr$) qui reste absolument constante et qui détermine avec R le flux lumineux analysé. La transmission effective (τ) de la chaîne : cellule diffusante-système de collection-F_P-P_M- amplificateur-mémoire multicanaux, peut aussi être rendue fixe moyennant certaines précautions.

Nous verrons (§ D) que l'on peut estimer avec précision la contribution de la lumière diffusée élastiquement par l'échantillon. On peut donc mesurer l'intégrale I_D du spectre diffusé en unités arbitraires :

$$I_D = \tau R_{om} U_o I_o \quad .$$

I_o est l'intensité incidente mesurée dans l'air, R_{om} est le facteur Rayleigh (anisotrope R_θ ou polarisé R_ρ) déterminé hors de l'échantillon. Il est relié au facteur R_m classique par la relation de Kirchoff :

$$R_m = n^2 R_{om}$$

où n est l'indice de réfraction de l'échantillon.

L'expérience renouvelée dans les mêmes conditions : τ, U_o, I_o avec un autre échantillon (le Benzène par exemple) donnera :

$$I'_D = \tau R'_{om} U_o I_o \quad .$$

Le rapport $\frac{I_D}{I'_D}$ mesure donc le rapport des facteurs Rayleigh, au facteur $(\frac{n}{n'})^2$ près :

$$\frac{R_m}{R'_m} = (\frac{n}{n'})^2 \frac{I_D}{I'_D} \quad .$$

B - DISPOSITIFS ANNEXES

L'interprétation des mesures des facteurs Rayleigh nécessite notamment la connaissance de la variation de l'indice en fonction de la température : $(\frac{\partial n}{\partial T})_P$. Les mesures de largeurs spectrales nous ont conduit à vérifier indépendamment la valeur du coefficient de diffusivité thermique $D_T = \frac{\Lambda}{\rho_o C_p}$, et à mesurer précisément l'angle de diffusion θ . 3 dispositifs permettant ces mesures ont été mis au point :

1/ - Mesure des variations $(\frac{\partial n}{\partial T})_P$

Le principe de cette mesure est le suivant : nous formons un prisme de liquide et nous mesurons en fonction de la température les variations de la déviation $\mathscr{D}$. Comme pratiquement ces variations sont très faibles, $(\frac{\partial n}{\partial T} \sim 10^{-3})$, nous pouvons supposer une dépendance variationnelle :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial n}{\partial \mathscr{D}}\right)\left(\frac{\partial \mathscr{D}}{\partial T}\right) \quad .$$

Le système proprement dit (fig. 20) est constitué d'un bain thermostaté régulé au $1/100^e$ de degré dans lequel on a ménagé 2 hublots (H_1) et (H_2). Une cellule $(C\ell)$ remplie du liquide à étudier (n) est placée contre H_2 . Un tube T évite au faisceau incident d'être dévié par les turbulences de l'eau de régulation. Un espace (v) dans lequel on a fait le vide est situé entre $C\ell$ et H_2 pour réduire les fuites thermiques.

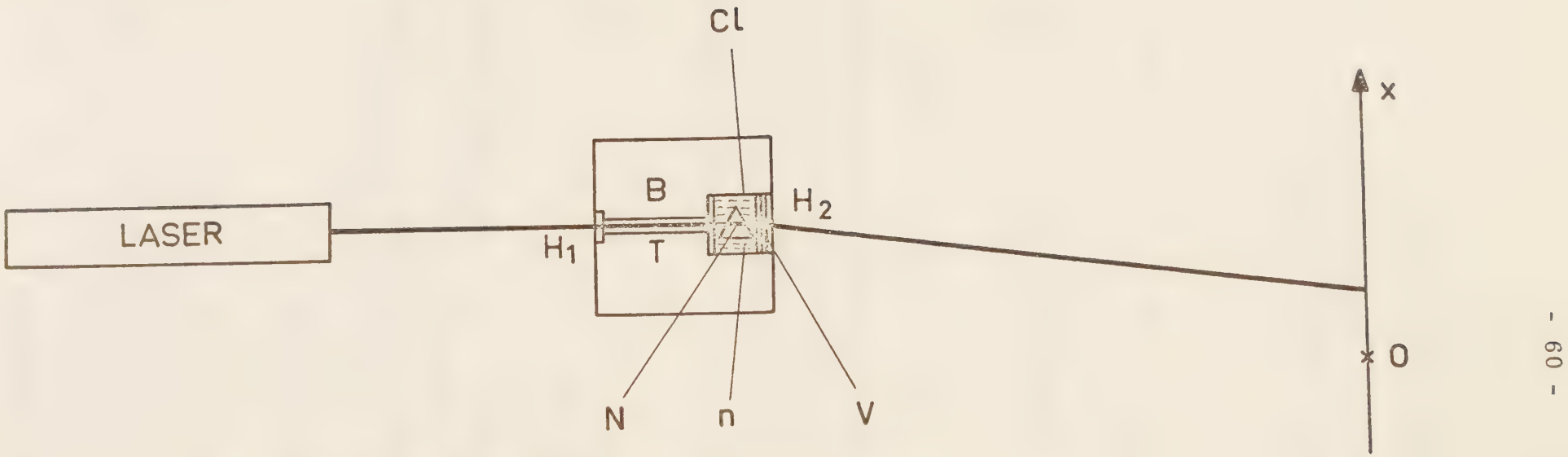


Fig. 20 : Mesure d'indice en fonction de la température

H_1,H_2 : Hublots
T : Tube
B : Bain thermostaté
Cℓ : Cellule contenant le liquide à étudier (n)
N : Prisme de verre (N)
V : Enceinte vidée d'air.

Pour former le prisme de liquide, on introduit un prisme de verre dont le $(\frac{\partial n}{\partial T})$ est négligeable par rapport à celui du liquide. On mesure les variations de déviation sur un écran (O_x) situé à grande distance de la cellule en pointant un détail de la tâche de diffusion.

On peut donc écrire :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right) \quad .$$

$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)$ ne dépend que des caractéristiques géométriques du montage. On peut le mesurer une fois pour toutes sur un liquide pris comme étalon, le Benzène par exemple. Nous avons trouvé : $\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right) = 2{,}61\ 10^{-4} \pm 8\ 10^{-6}\ mm^{-1}$. Cette méthode autorise donc des mesures avec des précisions de l'ordre de quelques % .

2/ - Mesure des coefficients de diffusivité thermique des solides

La méthode suivante est limitée aux solides dont le point de fusion est situé relativement bas. Le principe est d'effectuer un gradient thermique dans une géométrie qui permet un calcul aisé de la diffusion de la chaleur ; la forme de la variation de température en fonction du temps donnera directement la diffusivité thermique $\frac{\Lambda}{\rho_o C_p}$.

Nous avons choisi la forme cylindrique semi-infinie et nous avons mesuré au centre la variation de température. Pour cela nous avons coulé le solide en fusion dans 2 tubes longs en cuivre et aux parois très minces (épaisseur : 0,03 mm ; diamètre intérieur : 2 a=20,0 mm ; longueur : ℓ=200 mm) après avoir disposé de façon précise suivant l'axe de ces tubes les soudures froides et chaudes d'un thermocouple Chromel-Alumel (diamètre : 0,02 mm). On enregistrera donc les variations de température du centre des cylindres en fonction du temps.

Chaque cylindre étant dans un bain thermostaté aux températures T_1 et T_2 $(T_1-T_2 \sim 7^o\ C)$, on intervertit brutalement les tubes. Le retour à l'équilibre s'effectue en fonction du temps selon la loi [37] :

$$\frac{\Delta T}{T_2-T_1} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta_n X}}{\beta_n J_1(\beta_n)}$$

où : β_n est solution de l'équation : $J_o(\beta_n) = 0$

J_o est la fonction de Bessel d'ordre 0 et de 1° espèce

J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1 et de 1° espèce

$X = \left[\left(\frac{\Lambda}{\rho_o C_p}\right)/a^2 \right] t$ est le temps réduit, t étant le temps réel.

Cette série est rapidement convergente, et pour $X > 0,15$ on peut la mettre sous la forme (valable à 1 % près) :

$$\frac{\Delta T}{T_2 - T_1} = 1,60\ e^{-5,78X} \quad .$$

Il est à noter que l'influence de la longueur finie des tubes n'intervient que pour des temps X' qui sont dans le rapport du carré des dimensions ℓ et a : $X' \sim \left(\frac{\ell}{a}\right)^2 X \sim 100\ x$. Or, pour ces temps là, $\left(\frac{\Delta T}{T_2 - T_1}\right)' \sim \left(\frac{\Delta T}{T_2 - T_1}\right) \exp\left(-100X\right)$, ce qui est toujours négligeable. De même l'influence de l'épaisseur du tube de cuivre n'interviendra que dans le rapport des coefficients de diffusivité thermique rapportés au carré des dimensions :

$$X'' \sim \left(\frac{e}{a}\right)^2 \cdot \frac{(\Lambda'/\rho'_o C'_p)}{(\Lambda/\rho_o C_p)} \cdot X \quad .$$

Les corps utilisés seront tous de mauvais diffuseurs de la chaleur $\left(\frac{\Lambda}{\rho_o C_p} \sim 10^{-3}\ cm^2\ s^{-1}\right)$ de façon à pouvoir observer la raie Rayleigh. D'autre part : $\frac{e}{a} \sim 10^{-3}$, ce qui justifie le fait que X'' soit négligeable devant X .

Nous porterons donc la quantité $\frac{\Delta T}{T_2 - T_1}$ en coordonnées logarithmiques, l'abscisse étant le temps, et déterminerons $X(t)$, soit $\frac{\Lambda}{\rho_o C_p}$ connaissant a . La précision est donnée par la dispersion des mesures, elle a toujours été meilleure que 10 % (fig. 33).

3/ - Mesure de l'angle de diffusion

Pour déterminer le vecteur de transfert $q = \frac{4\pi n}{\lambda_o} \sin\theta/2$ il nous faut mesurer avec précision l'angle de diffusion θ . Dans le cas où celui-ci est fixé par construction le problème est résolu d'office. Il ne se pose que lorsque le système de collection à angle variable est utilisé.

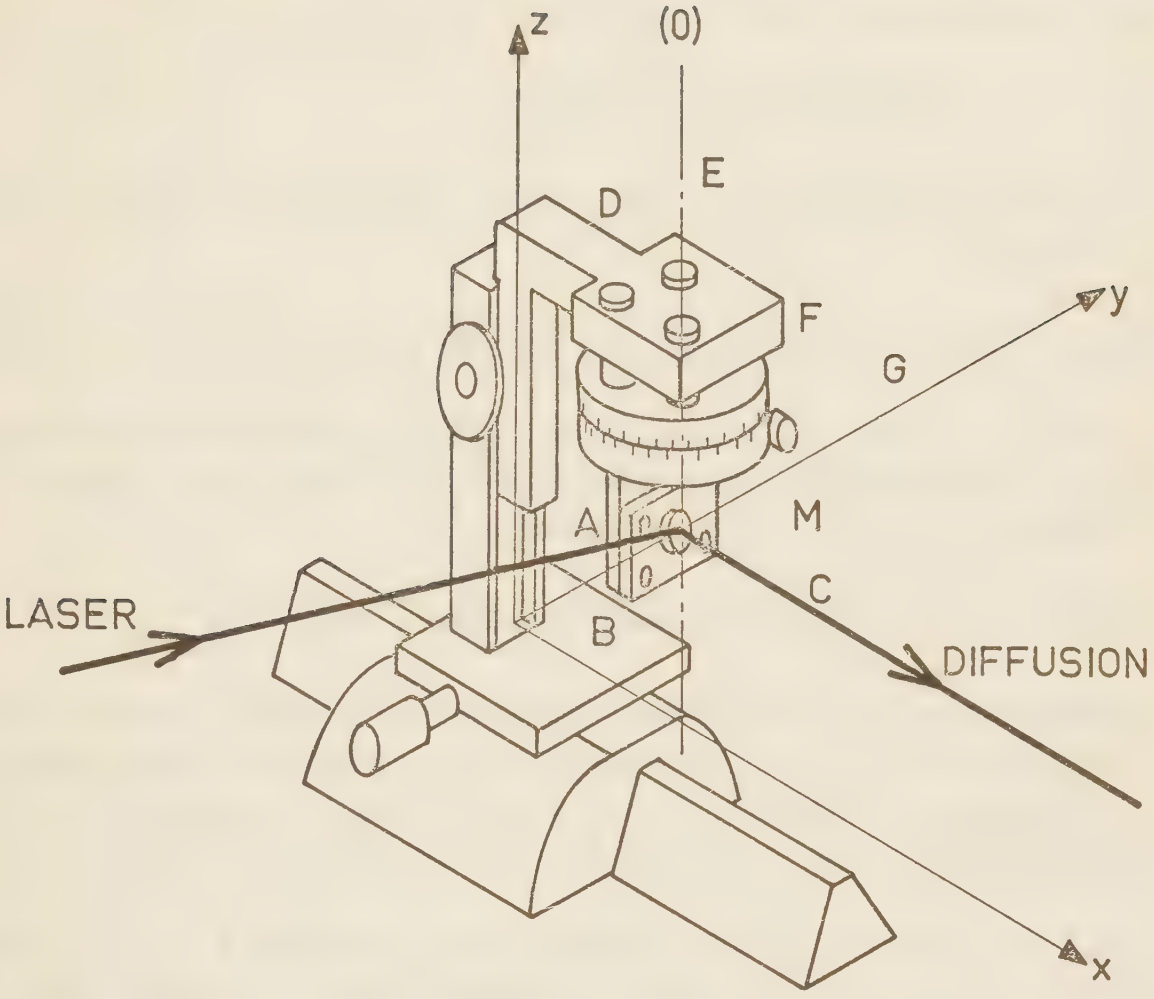


Fig. 21 : Mesure de l'angle de diffusion

A,B,C,D,E,F : Vis de réglage
x,y,z : Axes de translation
(O) : Axe de rotation
(G) : Platine de rotation
M : Miroir plan

Nous avons donc élaboré un montage mécanique possèdant tous les degrés de liberté de translation et de rotation supportant un miroir plan solidaire d'une platine goniométrique (G) (fig. 21).

Les réglages sont les suivants :

- coïncidence du plan du miroir avec l'axe de rotation de la platine (G) par les 3 vis ABC ;

- autocollimation sur le faisceau laser incident par les vis DEF et la rotation (G)

- centrage du faisceau réfléchi sur l'axe optique de diffusion par rotation de G et action combinée de DEF et des translations x et y pour faire combiner l'axe de rotation de G avec le point d'incidence ;

- retour à l'autocollimation et retouche de DEF ;

- recentrage sur l'axe de diffusion et retouches des réglages. Lorsque, par la seule rotation de G , l'on peut obtenir successivement l'autocollimation sur le faisceau incident (θ_1) et le centrage sur l'axe de diffusion (θ_2), l'on mesure exactement par la différence $\theta_2 - \theta_1$ le demi-angle de diffusion $\theta/2$.

La platine de rotation nous permettant des mesures à $\pm$ 15' , l'erreur sur θ est de $\pm 1^{\circ}$. Pour un angle de diffusion de 90°, l'erreur relative sur θ est de l'ordre de 1 %, sur celle de q elle est donc de 1 % et sur les largeurs Γ de 2 %.

Un meilleur résultat serait possible avec une platine de rotation plus précise.

ALLONS-Y, GARÇONS, C'EST PRÊT!

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons parler d'abord de la façon dont l'on peut tirer les informations à partir des spectres expérimentaux.

A - TRAITEMENT DES RESULTATS

Suivant le type de renseignements que l'on veut tirer des spectres expérimentaux, on peut distinguer 2 sortes de traitement :

1/ - Mesure des décalages des raies Brillouin

Pour déterminer les décalages, il suffit en principe de pointer la distance entre le pic central et la raie Brillouin. Ces techniques de pointage du centre de la raie Brillouin, compte tenu du pied de la raie Rayleigh et des recouvrements entre ordres, ont été discutées de nombreuses fois [3] [38]. Nous n'en parlerons donc pas.

Mais dans le cas de notre montage, le problème est plus complexe : vu le faible intervalle spectral libre par rapport aux décalages (ν_B) Brillouin usuels on ne pourra apprécier en général ces décalages qu'à un multiple entier près de l'intervalle spectral : soit $\nu_B^* = \nu_B + p.\Delta\nu_{FP}$.

Une mesure préalable grossière, avec un F-P de faible épaisseur, permet de connaître cet entier. Celui-ci une fois connu, l'on peut mesurer ν_B à la précision de ν_B^* , ce qui fournit une valeur extrêmement précise du décalage. On peut comparer les précisions données par cette méthode et celle, classique, où l'on mesure les décalages Brillouin dans le même intervalle spectral libre : le gain est de l'ordre de $\frac{\nu_B}{\nu_B^*} \sim p$.

On doit noter que ces mesures sont limitées par la largeur de la raie Brillouin Γ_B qui doit rester inférieure à une fraction de $\Delta\nu_{F-P}$, soit 30 MHZ, de façon à être suffisamment résolue.

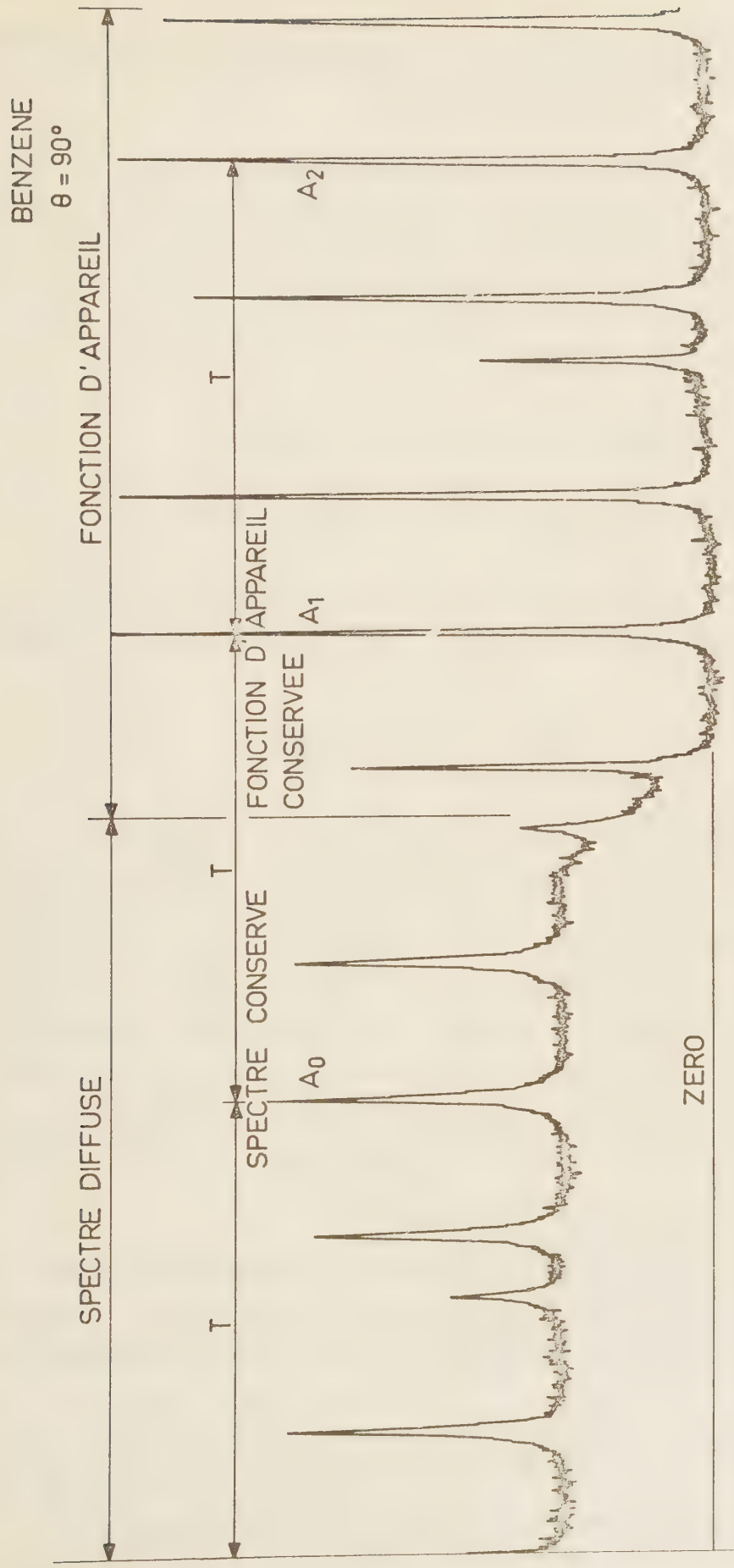


Fig. 22 : Aspect d'un enregistrement complet (Benzène)

A_o : Spectre diffusé non élargi

A_1, A_2 : Fonction d'appareil correspondante.

2/ - Mesure des largeurs de raie - Déconvolution des raies expérimentales par la fonction d'appareil

Le spectre diffusé $\sigma(\nu)$ se présente comme la somme des raies Brillouin $S_B(\nu)$, des raies Rayleigh $S_D(\nu)$, $S_R(\nu)$ non décalées en fréquence, de lumière diffusée élastiquement (par des défauts statiques, par exemple) $\delta(\nu)$. Dans certains cas, plusieurs de ces composantes ne sont pas résolvables : nous les noterons D. Si l'on convient de normaliser $S_B(\nu)$, $S_D(\nu)$ et $S_R(\nu)$, on pourra écrire $\sigma(\nu)$ sous la forme :

$$\sigma(\nu) = A\ \delta(\nu)+B\ S_R(\nu)+C\ S_D(\nu)+E\ S_B(\nu)+D \quad ,$$

où A,B,C,E, représentent les intensités relatives des différentes raies.

Le spectre expérimental obtenu $S(\mu)$ est la convolution du spectre diffusé $\sigma(\nu)$ par la fonction d'appareil $H(\mu-\nu)$ centrée sur la fréquence $\nu = \mu$:

$$S(\mu) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\mu-\nu)\ \sigma(\nu)\ d\nu = H * \sigma \quad .$$

Pour déterminer les paramètres A,B,C,D,E et les largeurs Γ des raies, il nous faudra effectuer une déconvolution par la fonction d'appareil. Pour que celle-ci ait un sens, il faut être sûr que la fonction d'appareil que nous avons déterminée est bien celle qui a engendré le spectre expérimental. Les incidents qui auraient pu survenir dans l'accumulation doivent notamment s'y trouver inscrits. La façon de procéder par enregistrement simultané du spectre et de la fonction d'appareil (voir plus haut et la fig. 22) nous le garantit. Il est à noter que les intensités des raies diffusées et de la fonction d'appareil doivent être du même ordre de grandeur pour pouvoir être comparées.

Eliminons pour commencer le problème de la déconvolution des raies Brillouin, qui sont décalées en fréquence et peu affectées par la "fausse diffusion". Elles deviennent un cas particulier du problème de la déconvolution des raies Rayleigh quand $A = 0$.

Considérons donc le cas d'une seule raie Rayleigh $S_R(\nu) = \dfrac{\Gamma^2}{\nu^2+\Gamma^2}$.
Le spectre expérimental peut se mettre sous la forme (en faisant $\mu = \nu$) :

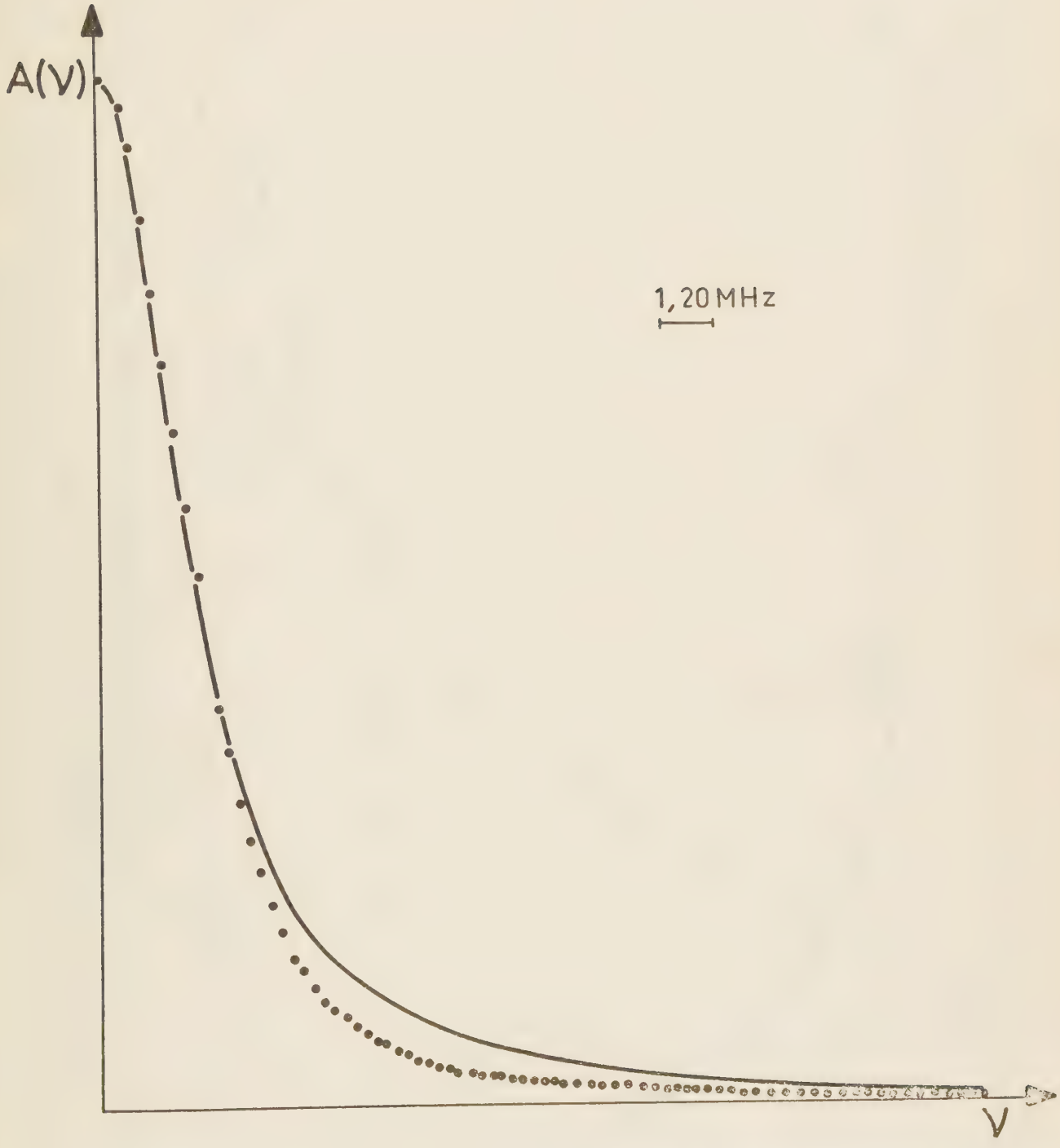


Fig. 23 : Fonction d'appareil simple passage comparée à une Lorentzienne

. : Points expérimentaux

- : Meilleure Lorentzienne décrivant les points expérimentaux

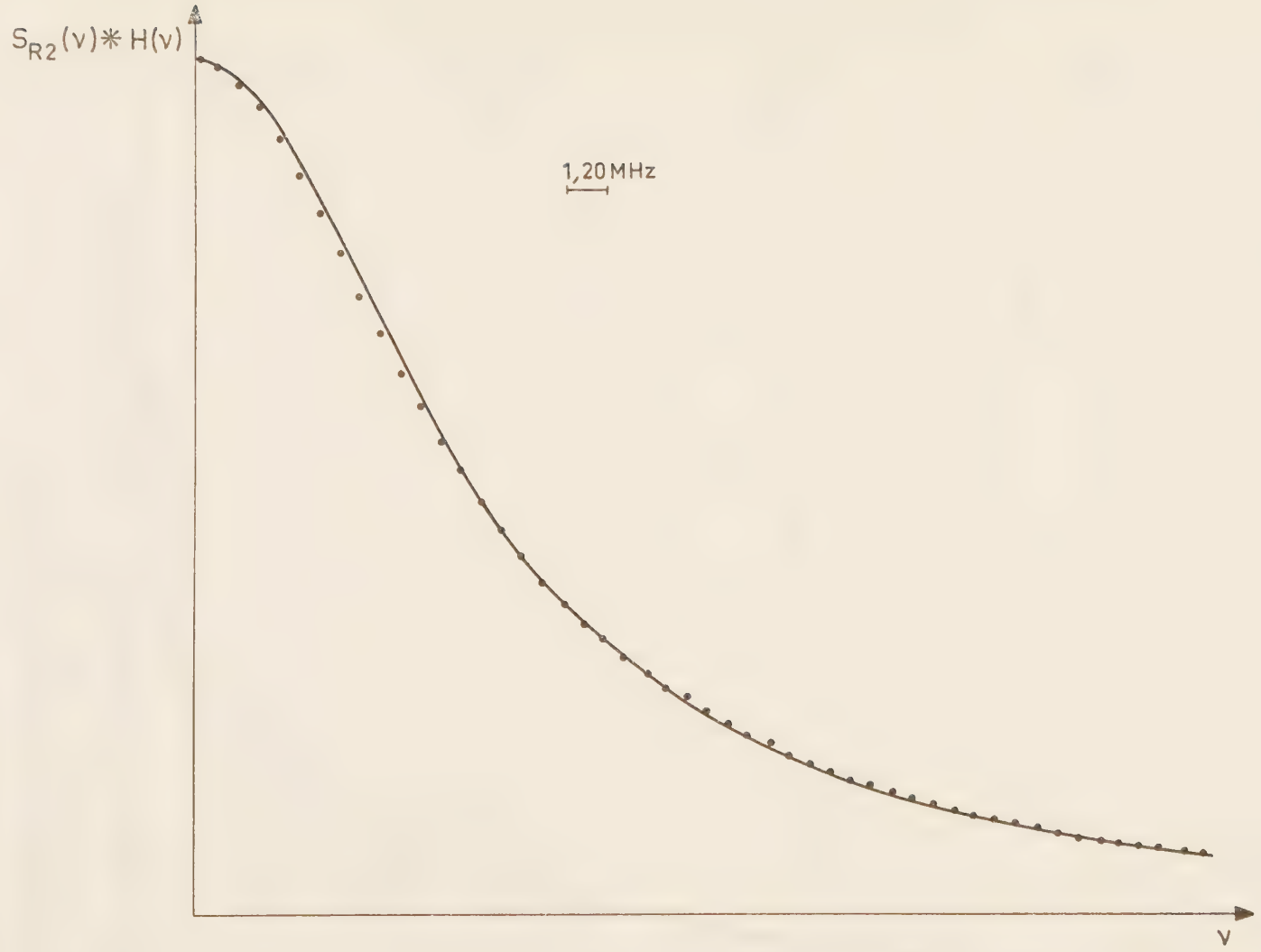


Fig. 24 : Spectre Lorentzien convolué avec la fonction d'appareil et comparé à une Lorentzienne

+ : Spectre Lorentzien $S_{R2}(\nu)$ du benzène (fig. 25) obtenu par diffusion à 90° et reconvolué avec la fonction d'appareil $H(\nu)$: soit $L(\nu)$

- : Meilleure Lorentzienne décrivant les points expérimentaux.

Fig. 25 : Détermination de la largeur de $S_R(\nu)$

. : Points expérimentaux résultant de la déconvolution du spectre expérimental

$S_{R_1}(\nu)$: Lorentzienne de largeur $\Gamma_1 = 6,0$ MHZ

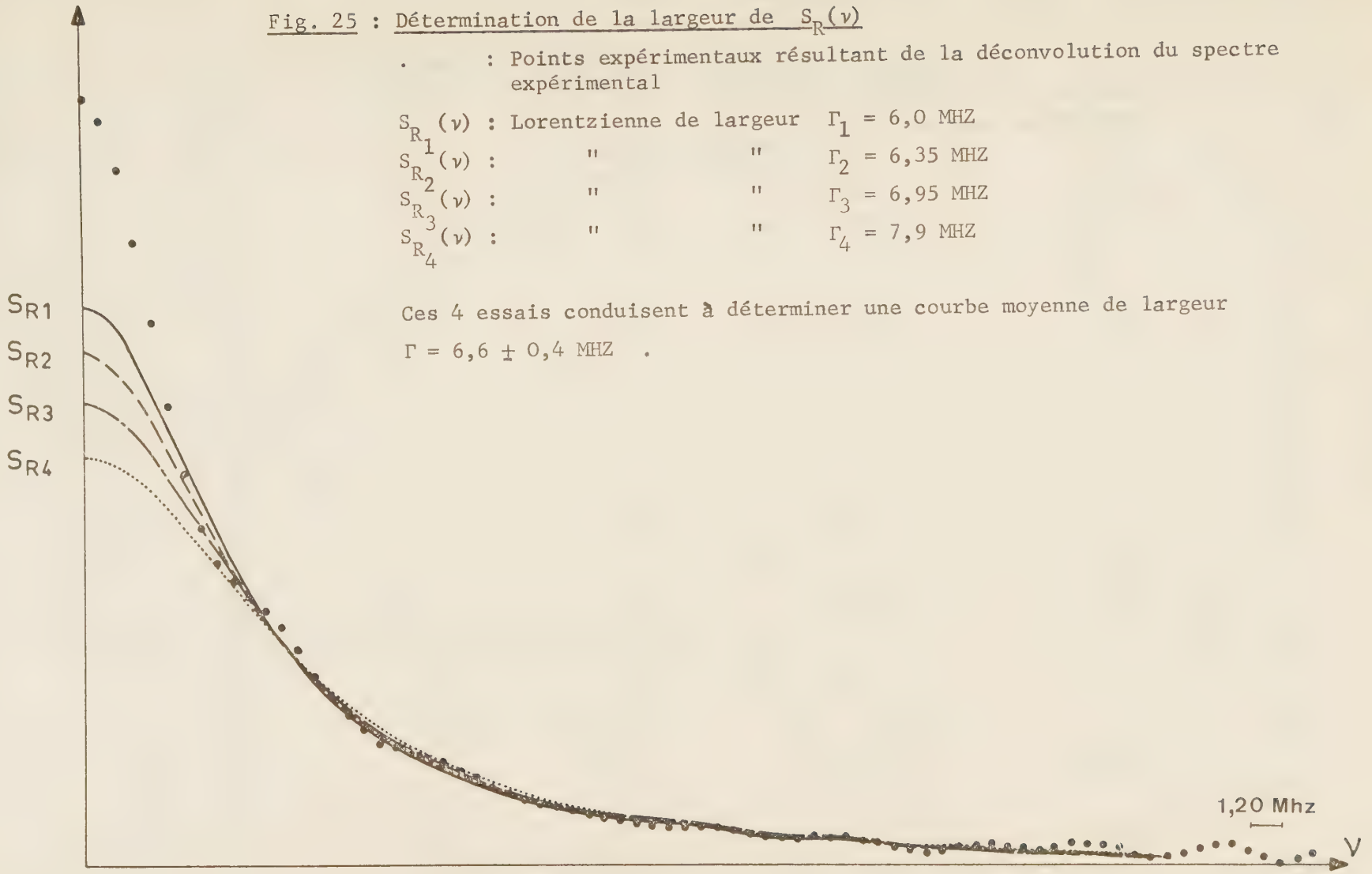
$S_{R_2}(\nu)$: " " $\Gamma_2 = 6,35$ MHZ

$S_{R_3}(\nu)$: " " $\Gamma_3 = 6,95$ MHZ

$S_{R_4}(\nu)$: " " $\Gamma_4 = 7,9$ MHZ

Ces 4 essais conduisent à déterminer une courbe moyenne de largeur

$\Gamma = 6,6 \pm 0,4$ MHZ .



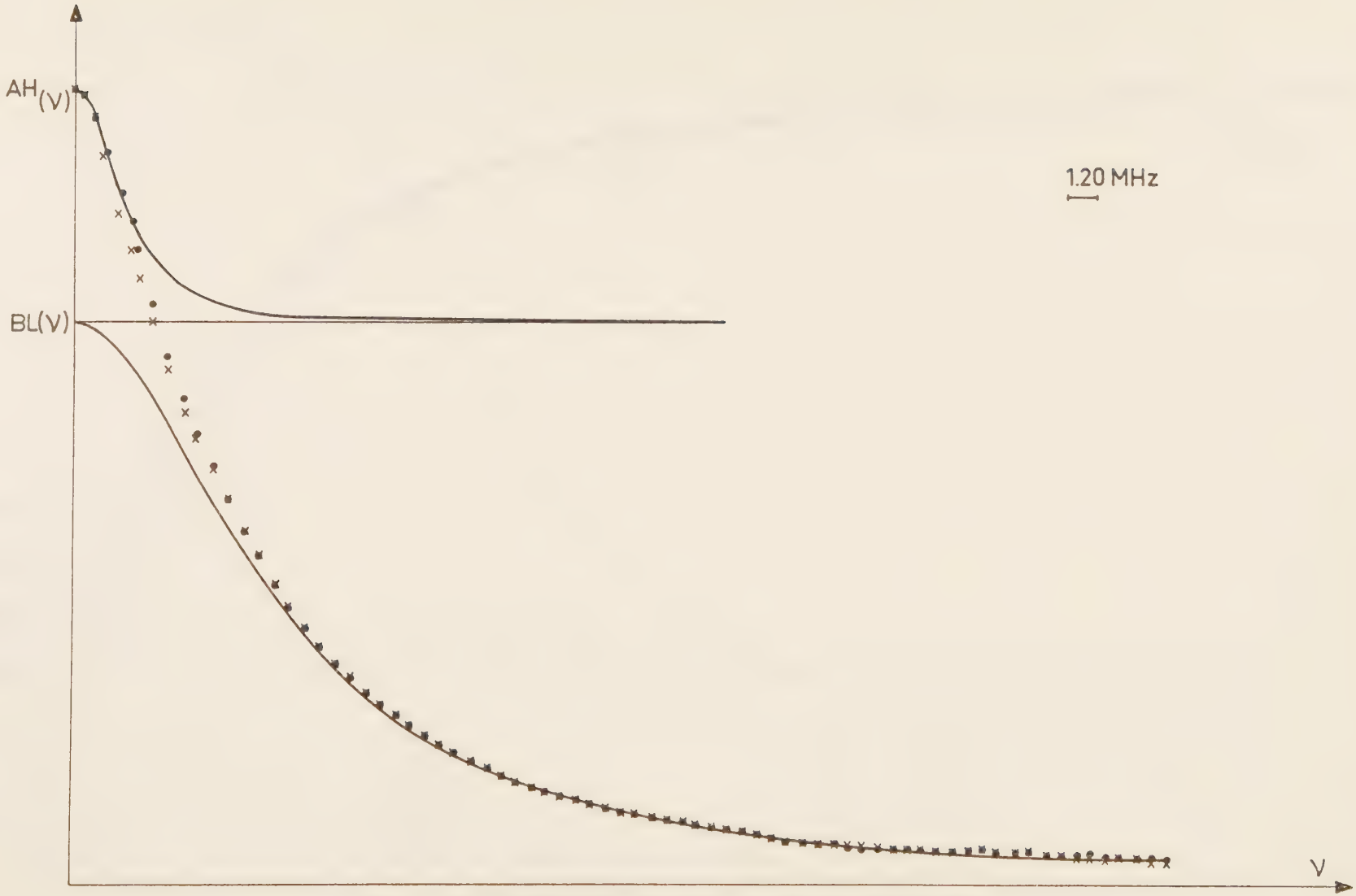


Fig. 26 : Reconstruction du spectre expérimental

O : Spectre expérimental $S(\nu)$
+ : Spectre reconstitué : $AH(\nu) + BL(\nu)$
$AH(\nu)$: Fonction d'appareil
$BL(\nu)$: Convolution de $S_{R_2}(\nu)$ avec $H(\nu)$

$$S(\nu) = A.H(\nu)+B.S_R(\nu) * H(\nu)+D \quad .$$

a) Dans le cas du F-P employé en simple passage, $H(\nu)$ est peu différente d'une Lorentzienne si l'on ne considère pas les ailes de la courbe, ailes qui interviennent très peu dans la convolution (fig. 23). Par conséquent la convolution : $S_R(\nu) * H(\nu) = L(\nu)$ sera elle aussi peu différente d'une Lorentzienne, et ce d'autant plus que $S_R(\nu)$ sera plus large que $H(\nu)$ (fig. 24). Le spectre obtenu pourra donc être considéré avec une bonne approximation comme la somme de 2 Lorentziennes superposées à un fond continu :

$$S(\nu) = A\ H(\nu)+B\ L(\nu)+D \quad .$$

On peut estimer D en considérant la Lorentzienne la plus probable $L(\nu)$ passant par les points extrêmes, c'est-à-dire ceux peu affectés par $A\ H(\nu)$. Ceci donne d'ailleurs une première estimation de la largeur de $H(\nu)$. Mais cette méthode n'est en général pas suffisante pour obtenir un résultat significatif : elle est en effet très délicate à mettre en oeuvre, vu le nombre important de paramètres à ajuster. Prenons l'exemple du Benzène : $\Gamma \sim 6$ MHZ $(\theta=90^{\circ})$.

Aussi effectuons-nous ensuite une déconvolution numérique par transformée de Fourier (fig. 25) ; on retrouve les 2 composantes $\delta(\nu)$ et $S_R(\nu)$ superposées, $\delta(\nu)$ ayant une "largeur" en rapport avec le nombre d'harmoniques conservés pour reconstruire $S(\nu)$.

On voit sur la figure 4 essais, $S_{R_1}(\nu)$ et $S_{R_4}(\nu)$ étant des courbes limites ne tenant pas suffisamment compte des points expérimentaux. La largeur la plus probable sera comprise entre $S_{R_2}(\nu)$ et $S_{R_3}(\nu)$:

$$\Gamma = 6{,}6 \pm 0{,}4 \text{ MHZ} \quad .$$

Le rapport des intensités élastiques et diffusées, calculées pour $S_{R_2}(\nu)$, est alors le suivant :

Intensité élastique : $I_E = 27$ cp/S

Intensité diffusée : $I_D = 265$ cp/S.

D'où un rapport $\frac{I_E}{I_D} \# 10\ \%$.

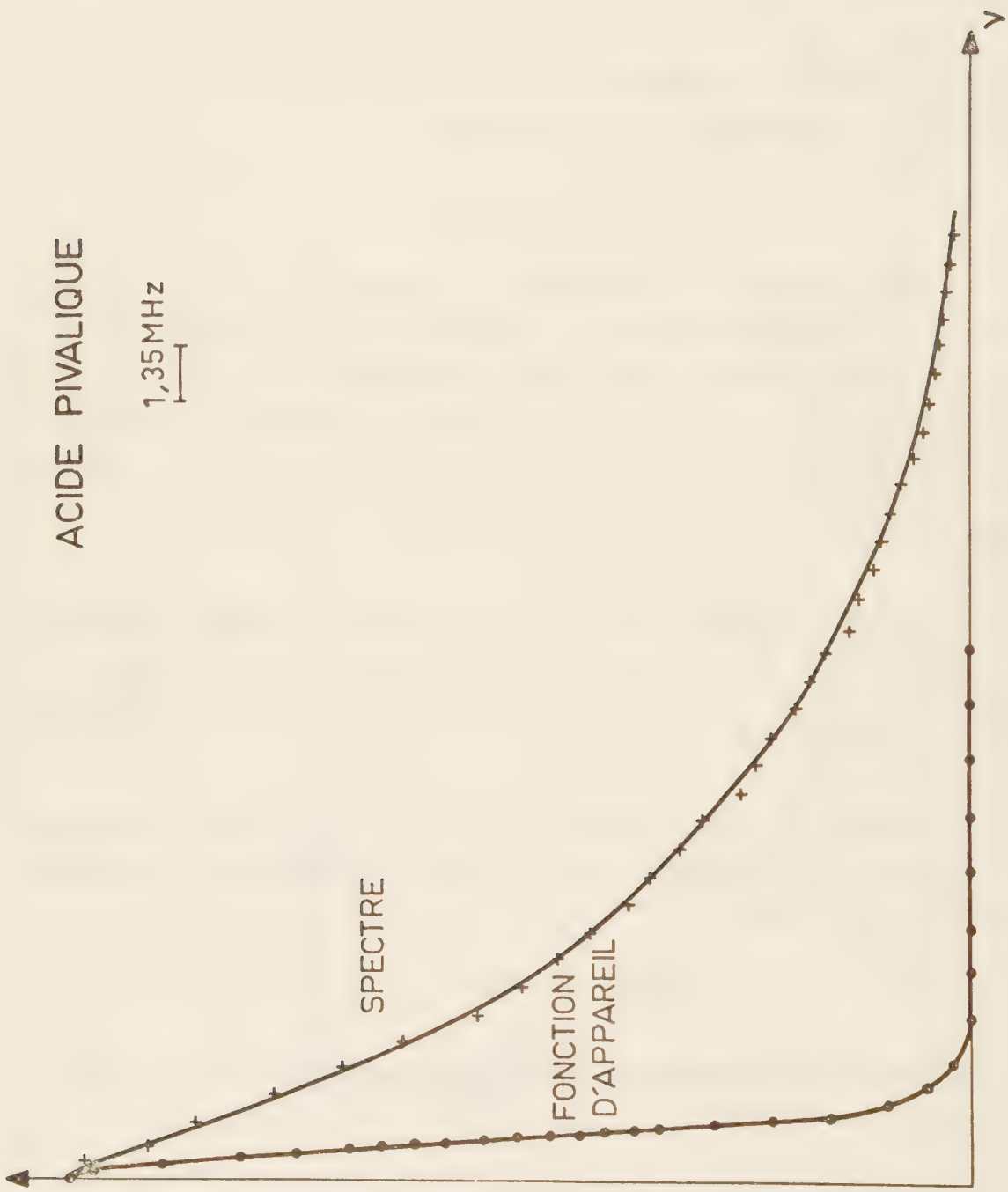


Fig. 27 : Spectre expérimental de l'acide pivalique (obtenu par double passage)

Spectre de diffusion Rayleigh dépolarisée

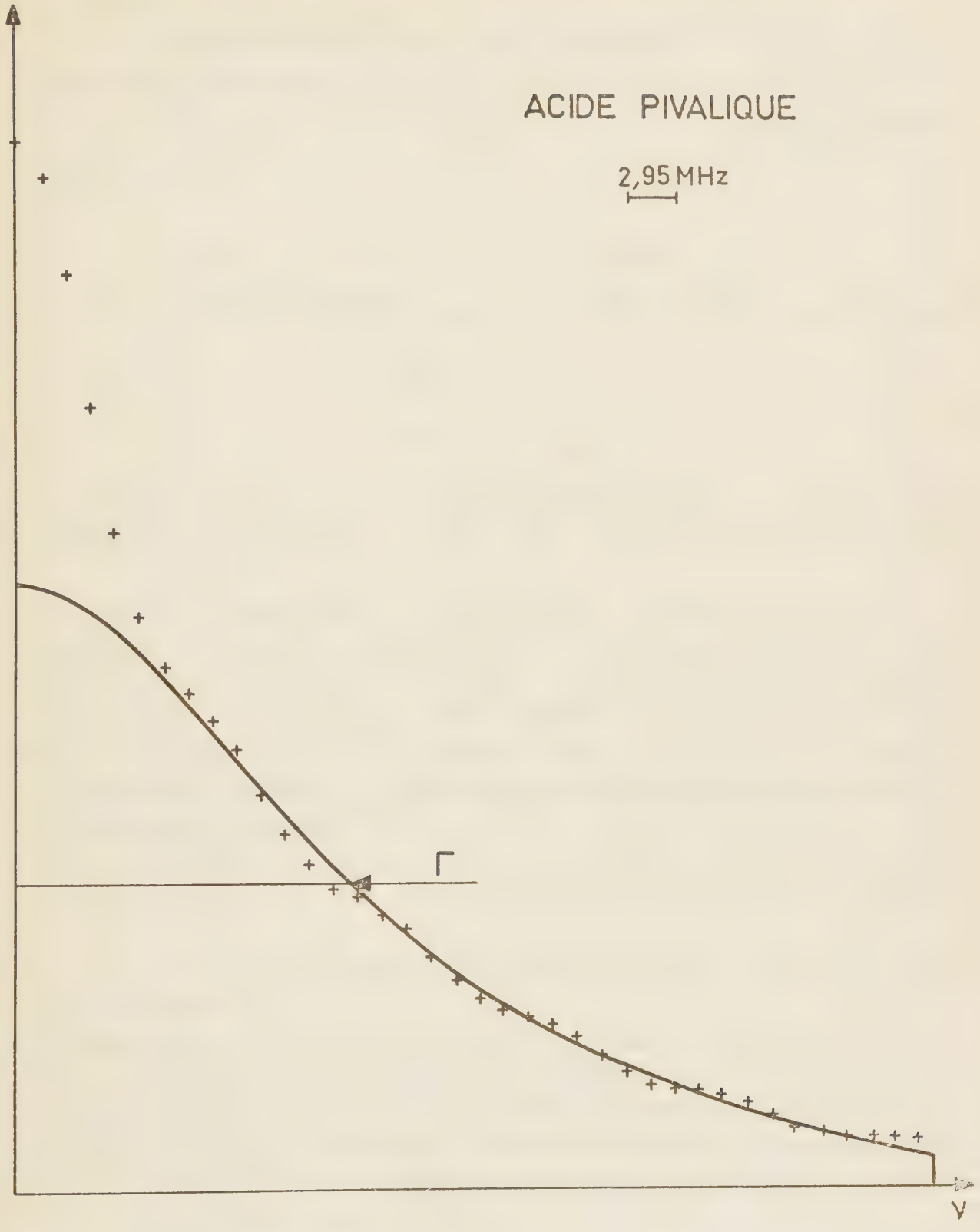


Fig. 28 : Détermination de la largeur de raie de l'acide pivalique

+ : Spectre expérimental déconvolué

- : Meilleure Lorentzienne décrivant les points expérimentaux.

Comme dernière vérification, nous reconvoluons $S_{R_2}(\nu)$ par $H(\nu)$, puis nous essayons de reconstruire $S(\nu)$ à partir de la somme de $L(\nu) = S_{R_2}(\nu) * H(\nu)$ et de $H(\nu)$ (figs. 24 et 26). On détermine de nouveaux paramètres I'_E et I'_D :

$$I'_E = 26 \# I_E$$
$$I'_D = 260 \# I_D \quad .$$

Ceci nous permet d'affirmer que pour un angle de diffusion de 90° ,

$$\begin{cases} \Gamma = 6{,}6 \pm 0{,}4 \text{ MHZ} \\ I_D = (260 \pm 15) \text{ cp/S} \quad . \end{cases}$$

b) Dans le cas du F-P employé en <u>double passage</u>, la forme de la fonction d'appareil aux flancs très raides (fig. 18), augmente la précision de la déconvolution.

A titre d'exemple, nous avons mesuré la demi-largeur à mi-hauteur relative à la raie dépolarisée de l'acide pivalique. Cet acide est un cristal plastique à la température ambiante. Des mesures ayant déjà été effectuées sur la raie Rayleigh dépolarisée d'un autre cristal plastique, le succinonitrile [25], on pouvait s'attendre à des valeurs analogues pour la largeur de la raie (valeurs en fait peu différentes de celles trouvées dans les liquides : typiquement $\Gamma_D \sim$ GHZ). Or dans ce cristal les fluctuations d'orientation s'amortissent beaucoup plus lentement que dans un liquide : nous avons en effet trouvé comme demi-hauteur de la raie Rayleigh dépolarisée :

$$\boxed{\Gamma_D = 20 \text{ MHZ} \pm 2 \text{ MHZ}} \quad \text{à } 24 \quad C \quad .$$

Les mesures ont été effectuées en supprimant les raies polarisées (I_z) du spectre en croisant un polariseur (facteur d'atténuation : 4.10^{-3}). Il reste cependant encore de la lumière diffusée élastiquement, cette dernière étant en partie dépolarisée. La figure 27 montre le spectre expérimental et la fonction d'appareil, la figure 28, la courbe déconvoluée.

B - DIFFUSION BRILLOUIN DANS L'ALCOOL METHYLIQUE

Dans le cas de l'alcool méthylique, déterminons la vitesse du son dans ce liquide pour un angle de diffusion de 30° (fig. 29) comme nous l'avons exposé plus haut :

Vitesse du son approximative : $v = 1{,}10.10^{5} \pm 5.10^{3}$ cm/s

Décalage approximatif : $\nu_B = vq/2\pi$ en s^{-1}

$$\text{où} \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_o} \sin\theta/2$$

q : vecteur de diffusion

n : indice de réfraction

θ : angle de diffusion .

Avec

$n = 1{,}328$ à 20 C

$\lambda_o = 6{,}328.10^{5}$ cm

$\theta = 30^{\circ} \pm 20'$

$q = 1{,}086.10^{5} \pm 5.10^{2}$ cm^{-1}

et $\nu_B = 1200 \pm 60$ MHZ ,

on en déduit le nombre p représentant le décalage en unité d'intervalle spectral $\Delta\nu_{F-P} = 213{,}545$ MHZ :

$$p = 5{,}6 \pm 0{,}3 \quad .$$

La fig. 29 représente un enregistrement dans les conditions expérimentales suivantes :

- système de collection conique ($\theta = 30^{\circ}$)
- angle solide de diffusion $\delta\Omega = 2.10^{-3}$ sr ($\delta\theta = 6{,}7 \times 10^{-4}$ rd)
- longueur diffusante de l'échantillon : 40 mm
- P-M non refroidi (20 C)
- détection continue du signal
- 1200 accumulations.

Le décalage apparent mesuré est de :

$$\nu_B^{*} = 145 \pm 2 \text{ MHZ} \quad .$$

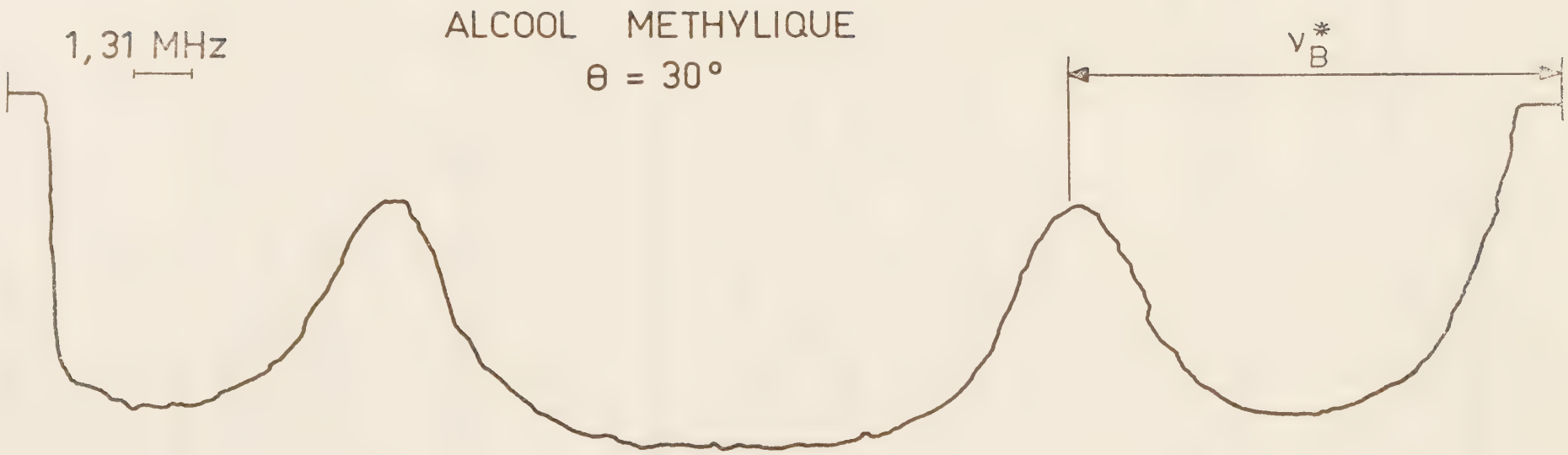


Fig. 29 : Spectre Brillouin de l'alcool méthylique

Cet enregistrement a été obtenu avec le système de collection conique. Vu le fort taux de lumière élastique, on n'a pas représenté les pics correspondants, mais simplement leur position.

Ce qui donne :

$$\nu_B = 1212 \pm 2 \text{ MHZ} \quad ,$$

et

$$\boxed{v = 1{,}116.10^5 \pm 5.10^2 \text{ cm s}^{-1}}$$

à 20 C et pour une fréquence de 1,2 GHZ.

Cette valeur est en très bon accord avec celles couramment admises [3], et la précision est excellente.

C - DIFFUSION RAYLEIGH DUE AUX FLUCTUATIONS D'ENTROPIE

1/ - Dans les liquides

a) Benzène

Nous avons mesuré avec précision la demi-largeur de la raie d'entropie du benzène suivant la méthode déjà exposée :

$$\Gamma = (6{,}6 \pm 0{,}4) \text{ MHZ} \quad \text{pour} \quad \theta = 90^\circ \text{ et à } 20 \text{ C} \quad .$$

Les conditions expérimentales étaient les suivantes (fig. 26) :

- système de collection par lentille (θ=90°)
- angle solide accepté : $\delta\Omega = 7{,}5\times10^{-4}$ sr ($\delta\theta$=0,05 rd)
- longueur diffusante de l'échantillon : 5 mm
- P-M refroidi (-40 C)
- comptage de photons avec discrimination
- 32.400 accumulations.

Nous pouvons déduire de Γ le coefficient de diffusivité thermique $D_T = \dfrac{2\pi\Gamma_R(HZ)}{q^2}$; D_T peut s'écrire sous la forme, comme nous l'avons déjà vu :

$$D_T = \frac{\Lambda}{\rho_o C_p}$$

où

Λ est la conductivité thermique

ρ_o est la masse volumique

C_p est la chaleur spécifique à pression constante du corps à étudier.

A 90^o , $q^2/2\pi = 7{,}05.10^9$ cm^{-2} :

d'où

$$\boxed{\frac{\lambda}{\rho_o C_p} = 0{,}94.10^{-3} \pm 0{,}05.10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} \qquad (\text{à } 20 \text{ C})$$

Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue par Bergé-Dubois [39] : 0,87 , Pike [40] : $1{,}0 \pm 0{,}5$, Calmettes et Laj [41] : 0,94 avec une technique de battement de photons, et Searby [32] : $0{,}90 \pm 0{,}02$ par spectroscopie F-P. La dispersion de ces valeurs est faible, et il semble bien que l'on puisse prendre 0,94 comme valeur centrale.

L'intensité diffusée par le benzène (I_R) de la raie d'entropie sera prise par conséquent comme intensité de référence pour les mesures ultérieures de facteur Rayleigh : le benzène sera considéré comme un diffuseur étalon.

b) Acide pivalique liquide

Nous avons déterminé dans la phase liquide de ce cristal plastique (T>37 C) la largeur de la raie d'entropie et le facteur Rayleigh ramené à celui du benzène. Les conditions expérimentales étaient identiques (62.520 accumulations).

La demi-largeur trouvée a été de :

$$\Gamma = 3{,}5 \pm 0{,}3 \text{ MHZ} \quad (\theta = 88^o) \quad .$$

La demi-largeur de la fonction d'appareil étant de 2,1 MHZ, nous étions dans des conditions limites pour effectuer la déconvolution.

Le rapport des facteurs Rayleigh a été estimé, compte tenu des indices respectifs du benzène et de l'acide pivalique liquide (n_{BZ}=1,50 , $n_{AC.PIV}$=1,39), à la valeur :

$$\boxed{\frac{R_{BZ}}{R_{AC.PIV}} = 2{,}5 \pm 0{,}2} \quad .$$

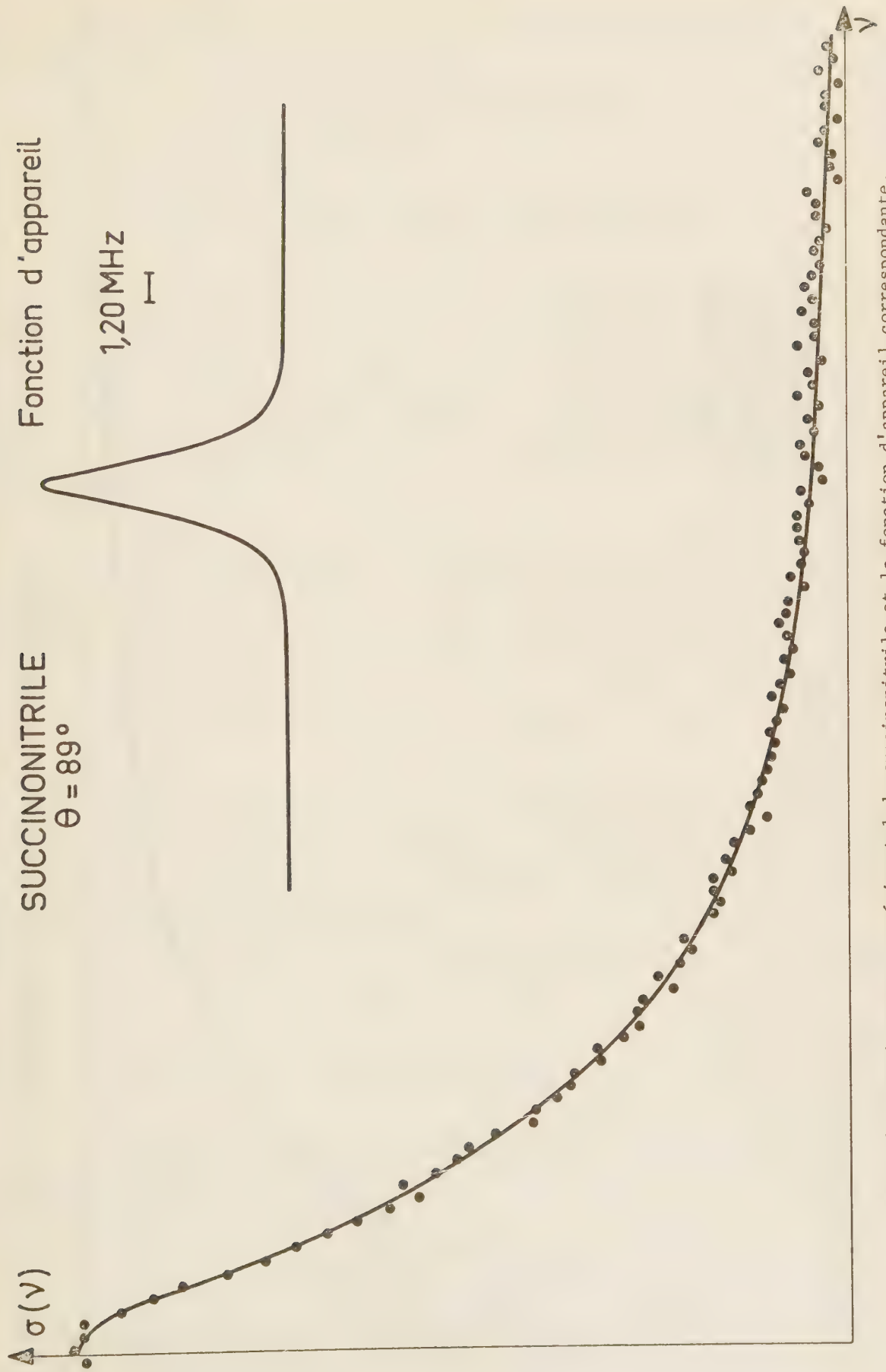


Fig. 30 : Demi-spectre expérimental du succinonitrile et la fonction d'appareil correspondante.

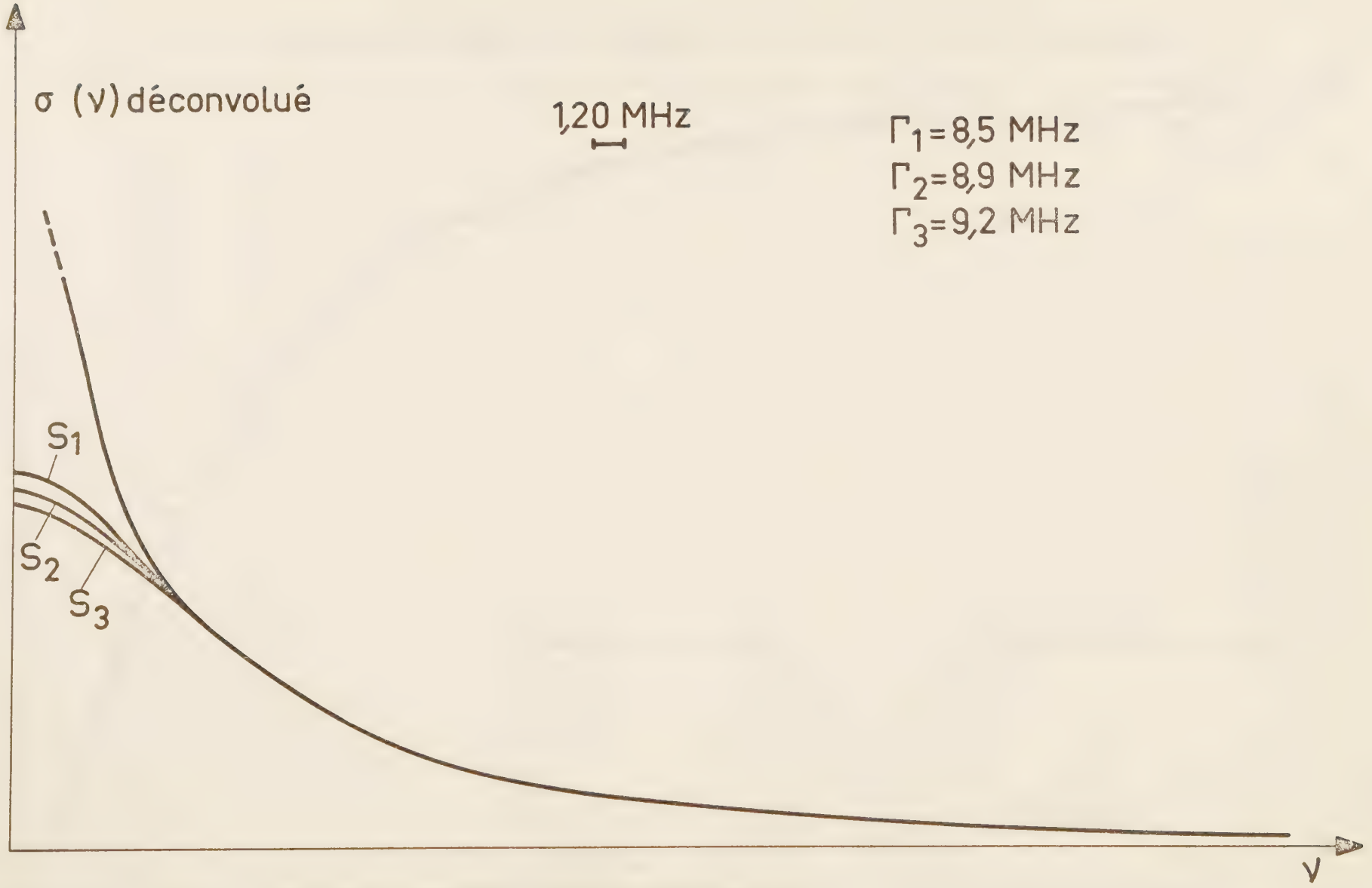


Fig. 31 - Demi-spectre expérimental dévolué du succinonitrile

S_1, S_2, S_3 représentent les meilleures Lorentziennes décrivant les points expérimentaux.

Le coefficient de diffusivité thermique, déduit des mesures de largeur spectrale, est dans ces conditions :

$$\boxed{\frac{\Lambda}{\rho_o C_p} = 0{,}60 \pm 0{,}05 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} \quad .$$

2/ - Dans les cristaux plastiques (succinonitrile)

Un spectre de diffusion quasi-élastique Rayleigh a été observé et mesuré récemment dans un cristal plastique de succinonitrile [19]. Ces mesures tendent à identifier cette diffusion à celle provenant des fluctuations d'entropie du cristal, la théorie de l'effet Rayleigh polarisé dans les liquides pouvant s'appliquer à ce type particulier de solide dont les molécules ont leurs degrés de translation bloqués aux noeuds du réseau cubique, les degrés de rotation restant libres.

Il a été montré en [19] que la demi-largeur Γ du spectre de diffusion Rayleigh est de la forme $\Gamma = Dq^2$, q étant le vecteur d'onde de transfert qui, dans cette expérience, variait de $1{,}48.10^3$ cm^{-1} à $5{,}54.10^3$ cm^{-1} . D a été trouvé comparable aux coefficients de diffusivité thermique usuels des liquides :

$$D = (1{,}5 \pm 0{,}1)\ 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad .$$

L'ordre de grandeur de l'intensité intégrée du spectre, déduite des valeurs du rapport signal/bruit, permettait d'autre part de trouver, par comparaison avec celui obtenu dans le cas du benzène, un ordre de grandeur compatible avec le facteur de diffusion Rayleigh :

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda_o^4} A^2 (n^2-1)^2 \frac{kT^2}{\rho_o C_p} \quad ,$$

où A est le coefficient d'expansion volumique.

Les valeurs calculées à partir des références [42] et [43] pour le succinonitrile conduisent à :

$$\frac{R_{BZ}}{R_{SUCC}} = 7{,}15 \quad ,$$

en accord raisonnable avec la valeur trouvée dans la référence [19] , de l'ordre de 5.

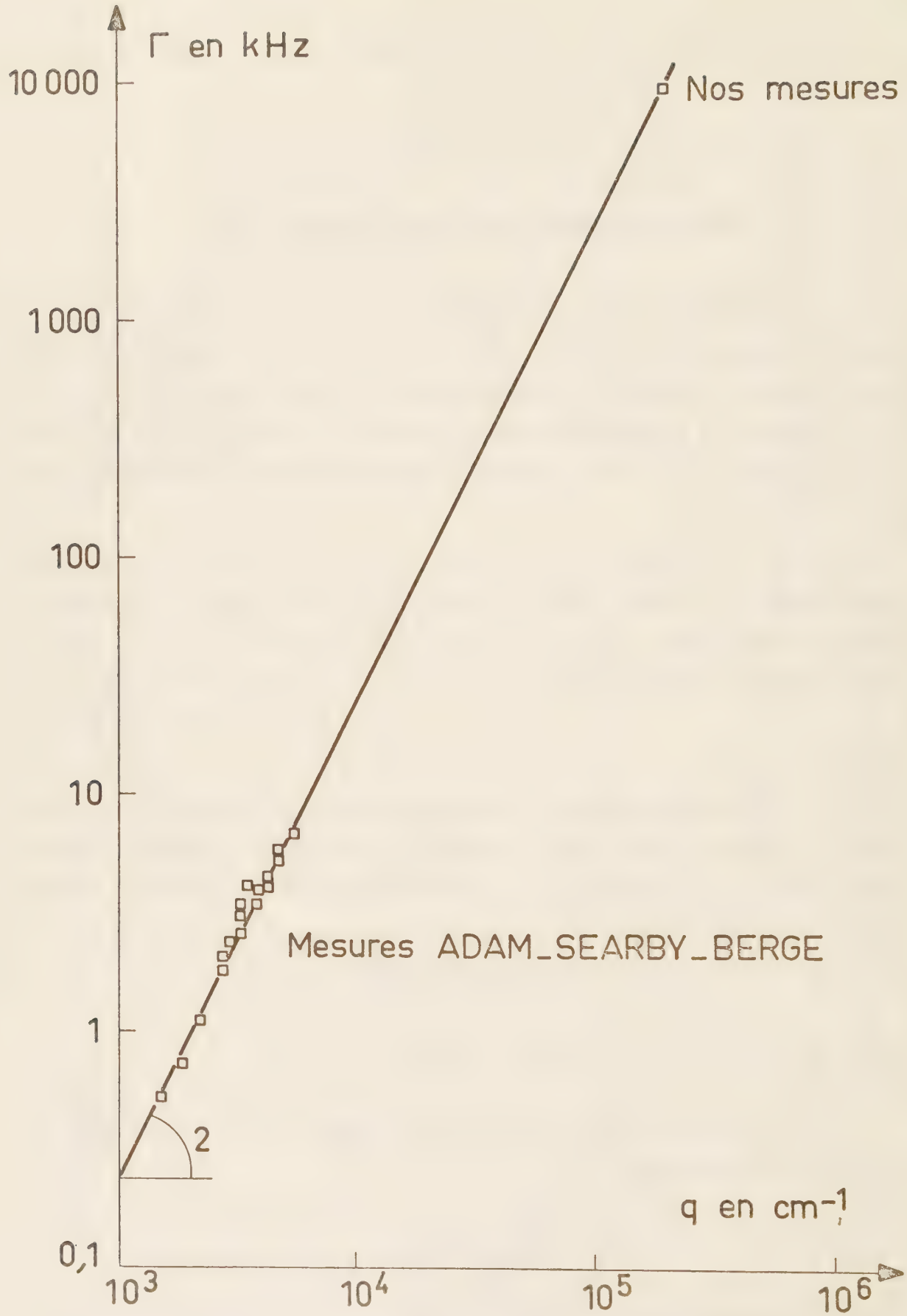


Fig. 32 : Variation de Γ en fonction de q^2

Nous nous sommes attachés ici à vérifier la validité de la théorie hydrodynamique pour des longueurs d'onde de fluctuation nettement plus petites, à comparer le coefficient D à celui de diffusivité thermique, et à mesurer de façon précise le facteur de diffusion Rayleigh.

a) Mesure de Γ pour $q=1,96.10^5\ cm^{-1}$

L'angle de diffusion correspondant est de 89^o, et la demi-largeur Γ escomptée à partir de la loi $\Gamma=Dq^2$ est de l'ordre de 9 MHZ.

Le spectre expérimental (fig. 30) a été obtenu dans des conditions semblables à celui du benzène (158.400 accumulations). Il est traité suivant la méthode déjà exposée : il n'est pas tenu compte par conséquent des points expérimentaux déconvolués situés au voisinage immédiat de la fréquence incidente du laser (sommet du spectre de la figure 31) et correspondant à la diffusion élastique de la lumière due notamment aux défauts internes du cristal.

Dans ces conditions, on trouve que la demi-largeur Γ de la lorentzienne passant au mieux par les points expérimentaux est :

$$\Gamma = 8,9 \pm 0,3 \text{ MHZ} \quad ,$$

ce qui conduit à la valeur :

$$\boxed{D = (1,45 \pm 0,05)\ 10^{-3}\ cm^2\ s^{-1}}$$

Cette valeur est extrêmement voisine de celle déduite de la référence [19]. Par conséquent, la loi $\Gamma=Dq^2$ (fig. 32), se trouve ainsi vérifiée dans un domaine de q variant de $10^3\ cm^{-1}$ à $2.10^5\ cm^{-1}$.

b) Comparaison de D avec le coefficient de diffusivité thermique

La mesure du coefficient de diffusivité thermique $\Lambda/(\rho_o C_p)$ (où Λ est la conductivité thermique, ρ_o la masse volumique, C_p la chaleur spécifique à pression constante) est délicate. Le domaine d'existence de la phase plastique qui nous intéresse est en effet limité en température : 233-331 K , et ce cristal est fortement hygroscopique. Aussi avons-nous appliqué la méthode des "2 tubes" déjà exposée. Les bains étaient aux températures T_1=27 C et T_2=34 C , chaque bain étant régulé au 1/100 de degré. Le centrage des thermo-

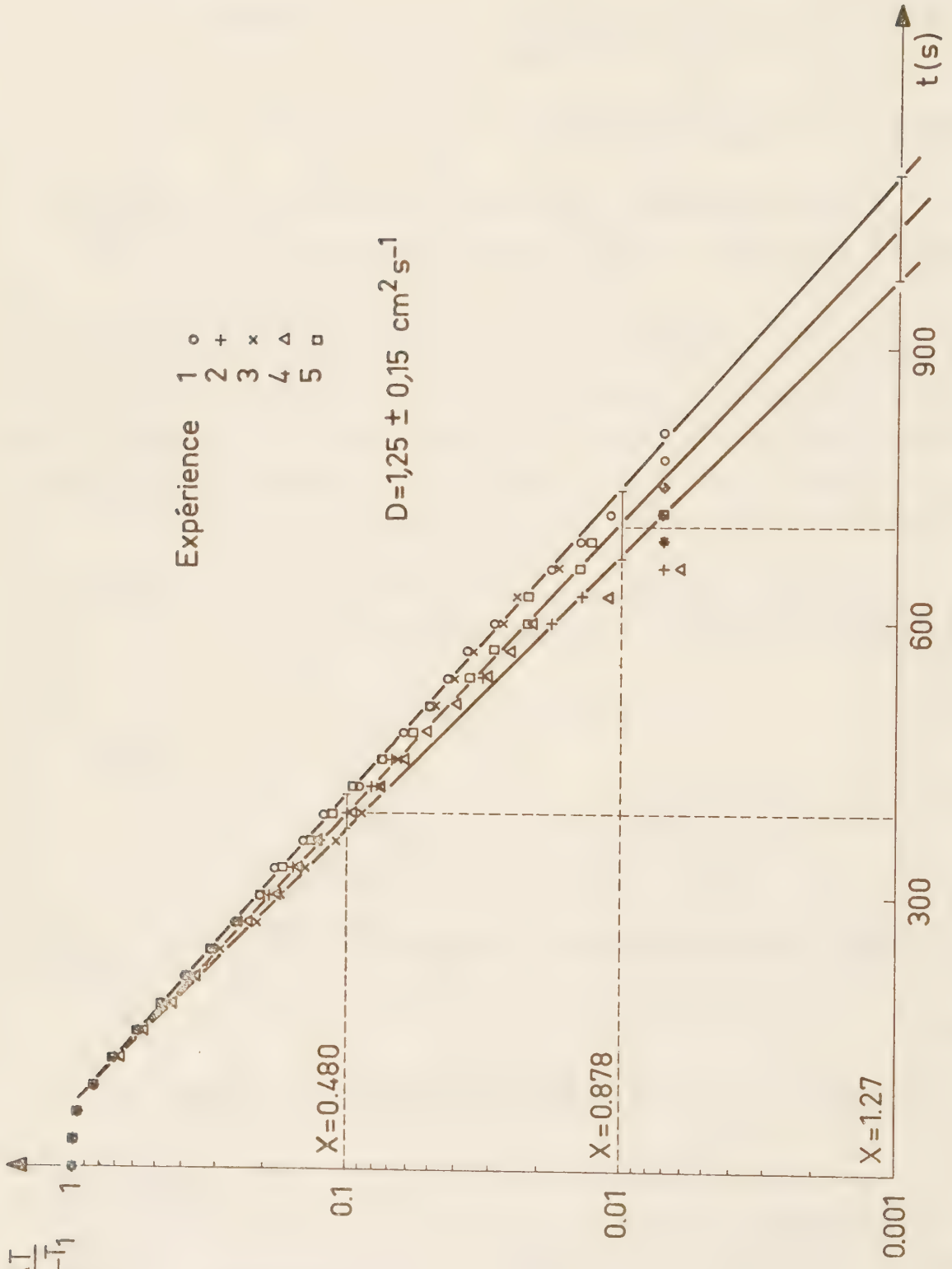


Fig. 33 : Variation de ΔT en fonction de t .
Les différents points correspondent à des expériences indépendantes.

couples et les côtes intérieures et extérieures des tubes ont été vérifiées après l'expérience.

La fig. 33 rapporte les résultats expérimentaux de 5 expériences. Celles-ci conduisent à prendre pour $\Lambda/\rho_o C_p$ la valeur moyenne :

$$\boxed{\frac{\Lambda}{\rho_o C_p} = (1{,}25 \pm 0{,}15)\ 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}} \quad .$$

Cette valeur est légèrement inférieure à celle de D mesurée par diffusion Rayleigh. Remarquons toutefois que le succinonitrile fondu puis solidifié relativement rapidement présente des fractures et des micro-oclusions d'air. Nous pouvons comprendre que le $\Lambda/\rho_o C_p$ mesuré ainsi ne représente qu'une limite inférieure de la valeur correspondant à un monocristal tel que celui utilisé dans les mesures de diffusion Rayleigh.

Compte tenu de cette remarque, nous pouvons identifier D :

$$\boxed{D \equiv \frac{\Lambda}{\rho_o C_p}}$$

c) Mesure du facteur de diffusion Rayleigh

L'intensité intégrée du spectre compte tenu des corrections dues à la lumière parasite élastique et rapportée à un spectre de benzène effectué dans les mêmes conditions conduit à prendre par le rapport des facteurs Rayleigh :

$$\boxed{\frac{R_{BZ}}{R_{SUCC}} = 7{,}0 \pm 0{,}7}$$

Cette valeur est en excellent accord avec celle calculée d'après la théorie de la diffusion Rayleigh dans les liquides ($R_{BZ}/R_{SUCC} = 7{,}15$).

D - DIFFUSION RAYLEIGH DEPOLARISEE DANS UN CRISTAL PLASTIQUE D'ACIDE PIVALIQUE

Les molécules de l'acide pivalique ($(CH_3)_3$ COOH), cristal plastique entre 7 et 37 C, ont une forme globulaire. Elles occupent les sites d'un réseau cubique face centré. Des mesures diélectriques [44] ont montré que les

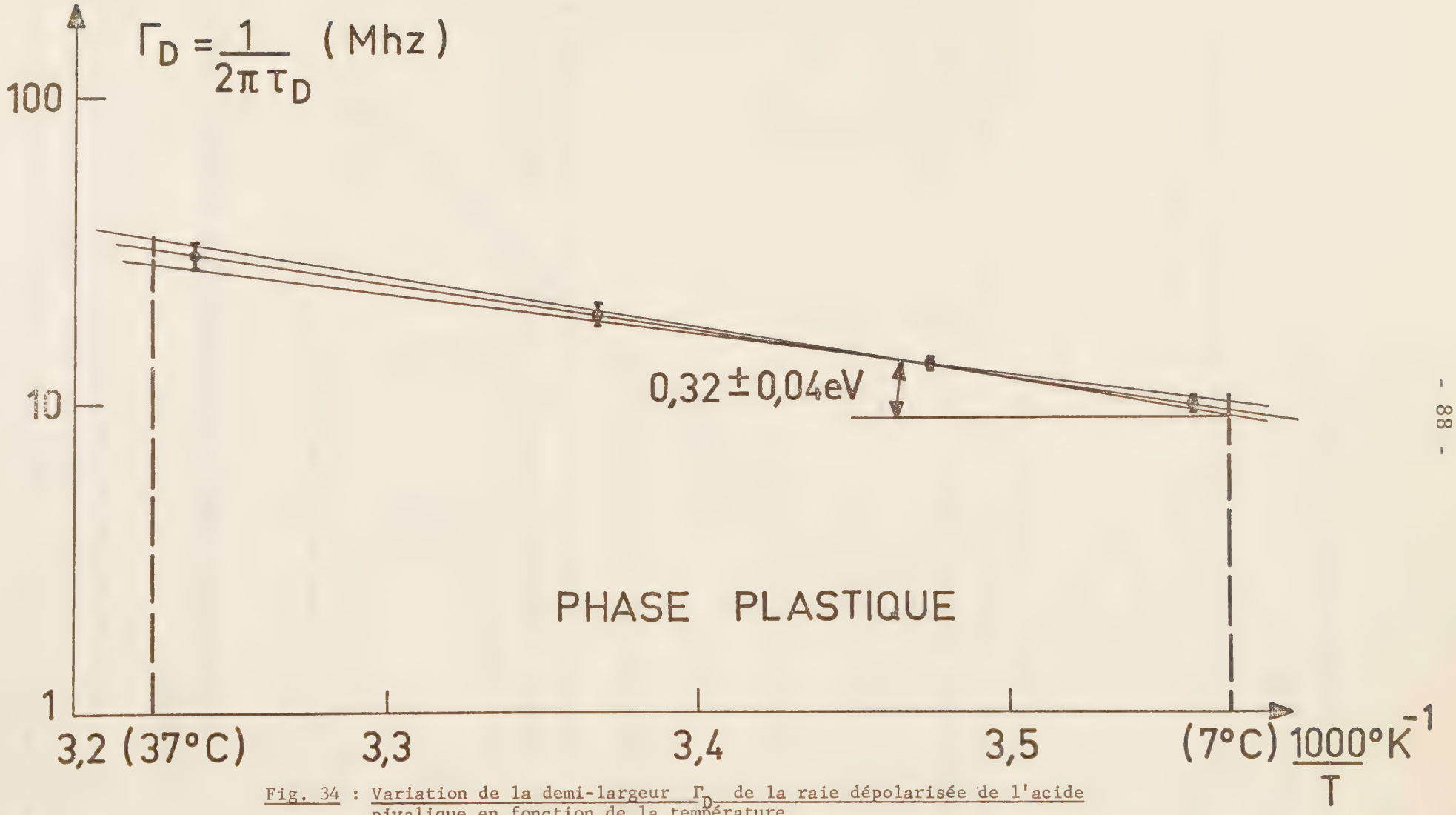


Fig. 34 : Variation de la demi-largeur Γ_D de la raie dépolarisée de l'acide pivalique en fonction de la température.

molécules sont couplées par des liaisons hydrogènes pour former des dimères. La rupture de ces liaisons hydrogènes permet la réorientation de la molécule suivant l'une des douze directions équi-probables. Les fluctuations d'anisotropie sont donc reliées à une rotation "par saut" de la molécule entière [45].

Le spectre dépolarisé a déjà été observé par Bird et al. [27]. Nous l'avons étudié ici avec une résolution bien supérieure [26] (fig. 27).

1/ - Largeur spectrale - Energie d'activation

Typiquement, la demi-largeur : $\Gamma_D = 16 \pm 1$ MHZ à 20^o C, correspondant à des temps de réorientation de $\tau_D = 9{,}95 \times 10^{-9}$ s, est par conséquent très longs comparés à ceux des liquides.

La variation de τ_D en fonction de la température suit une loi du type Arrhénius :

$$\tau_D = \tau_o \exp\left(E/kT\right) \quad .$$

Quatre mesures ont été effectuées en fonction de la température, de 10 C en 10 C, dans le domaine d'existence de la phase plastique (7 C-37 C). Les conditions expérimentales étaient comparables à celles du benzène (80.000 accumulations en moyenne).

Nous avons donc déterminé l'énergie d'activation E (fig. 34) :

$$\boxed{E = 0{,}32 \pm 0{,}04 \text{ eV}} \quad .$$

Nous allons étendre la comparaison qu'on fait Jackson et Strange [45] entre les mesures effectuées par RMN [45], relaxation diélectrique [44], traçage radio-actif au ^3H et ^{14}C [60,61], à celles que nous avons effectuées par diffusion de la lumière.

A partir des mesures RMN sur les protons méthyl ($T_1\rho$), on peut déduire des coefficients de diffusion intermoléculaires qui sont comparables à ceux obtenus par radio-traçage au ^{14}C ($\tau' \sim 10^{-5}$ s, E=0, 64 eV). Les temps de réorientation obtenus indirectement par RMN (à partir de T_1,T_2) ont été trouvés égaux pour les protons méthyl et acide et peu différents de ceux obtenus par

diffusion de ^3H ($\tau \sim 10^{-8}$ s, E=0,38 eV). L'absence de moment diélectrique suggère la formation de dimères tandis que la forte diffusivité des protons acides, avec des temps de diffusion intermoléculaire comparables à ceux de rotation, suggère un échange par rotation.

Les mesures que nous avons effectuées sont directement liées à la rotation des molécules, et corroborent l'hypothèse d'une réorientation par saut de la molécule avec formation de dimères dans la position d'équilibre :

Mesure	E(eV)	$\tau(\times 10^8 s)$ à 28,6° C
RMN	0,37 ± 0,04	1,0
Radio-traçage	0,39	1,3
Diffusion de la lumière	0,32 ± 0,04	1,3

On peut cependant faire remarquer que le problème de la dynamique moléculaire de ce solide n'est pas totalement résolu : il serait souhaitable de faire des mesures diélectriques plus sensibles, le rapport des temps de réorientation du cristal (10^{-8} s) et d'un gaz classique où la rotation est libre (10^{-12} s) montre qu'en moyenne une molécule tourne sur 10.000.

Il semble nécessaire d'autre part qu'une rotation concertée ait lieu. Or les mesures RMN ne peuvent déterminer la rotation que d'une seule molécule. Les mesures spectrales par diffusion de la lumière sont limitées aux très longues corrélations (de l'ordre de λ_o=6000 Å). L'intensité diffusée peut donner une indication, connaissant déjà l'anisotropie $\Delta\alpha$ de la polarisabilité (déterminé en phase gazeuse par exemple ; le calcul à partir des valeurs des liaisons C-H ou C=O est peu précis). L'étude détaillée de la diffusion des raies X supposant déjà connue la structure, la diffusion par neutrons semblerait donner seule de bons résultats.

Nous avons cependant déterminé l'ordre de grandeur de l'anisotropie de la polarisabilité en effectuant l'hypothèse simplificatrice d'une corrélation à courte distance :

2/ - Anisotropie de la polarisabilité

La mesure de l'intensité diffusée $I_{\theta x}$ (polariseur croisé) rapportée à l'intensité I'_{Az} (polariseur parallèle) du benzène dans les mêmes conditions conduit à la valeur suivante :

$$\frac{I_{\theta x}}{I'_{Rz}} = 0,22 \pm 0,05 \qquad \text{ou} \qquad \boxed{\frac{R_{\theta x}}{R'} = 0,21 \pm 0,05} \quad ,$$

compte tenu des indices de réfraction des 2 substances (n_{BZ}=1,50, $n_{AC.PIV}$=1,46). De ce rapport on peut en déduire l'anisotropie $\Delta\alpha$ de la polarisabilité de l'acide pivalique (molécule ayant un axe de symétrie) en supposant une corrélation à courte distance :

$$\frac{R_{\theta x}}{R'} = \frac{3}{4}\frac{R_{\theta z}}{R'} = \frac{3}{45}\left(\frac{\Delta\alpha}{\alpha'}\right)^2 \frac{\rho_o M'^2}{\rho_o'^2 M} \frac{1}{RT\beta'_T} \frac{\gamma'}{\gamma'-1}$$

or

$\alpha' = 9,87\times10^{-24}$ cm^3 [46]
$\rho'_o = 0,879$ g×cm^{-3}
$M' = 78,12$ g×mole^{-1}
$\gamma' = 1,7$ [47]
$\beta'_T = 9,32\ 10^{-11}$ cm^3 g^{-1} [3]
$\rho_o = 0,985$ g×cm^{-3} [48]
$M = 102,13$ g×mole^{-1} .

Ceci nous permet d'en déduire :

$$\boxed{\Delta\alpha = 2,0 \pm 0,5\times10^{-24}\ \text{cm}^3}$$

C'est-à-dire une anisotropie 3 fois plus faible que celle du benzène ($\Delta\alpha'=6\times10^{-24}$ cm^3).

E - MESURE DES $(\partial n/\partial T)$ - CAS D'UN MELANGE BINAIRE

1/ - Liquides purs

Nous avons mesuré pour quelques liquides purs le coefficient $(\frac{\partial n}{\partial T})$. Voici les résultats sous forme de tableau :

Substance	$\partial n/\partial T$ (température ambiante)
Acétone	$5,47 \times 10^{-4}\ {}^{o}C^{-1}$
Benzène	$6,50 \times 10^{-4}\ {}^{o}C^{-1}$
Methanol	$4,08 \times 10^{-4}\ {}^{o}C^{-1}$
Sulfure de carbone	$8,15 \times 10^{-4}\ {}^{o}C^{-1}$

2/ - Mélange binaire de composition critique - Vérification de la formule de Lorentz-Lorenz

On peut calculer directement par la formule de Lorentz-Lorentz les variations $\frac{\partial n}{\partial T}$ connaissant celles de $\frac{\partial \rho}{\partial T}$:

$$\frac{n^2-1}{n^2+3} = \frac{4\pi}{3}\left(N_1\alpha_1+N_2\alpha_2\right) \quad .$$

α_1 et α_2 sont les polarisabilités moyennes des 2 constituants, N_1 et N_2 sont leur nombre de molécules respectives. Différençions par rapport à T :

$$2n\,\frac{dn}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{(n^2-1)(n^2+2)}{3}\left[\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)\right] \quad .$$

Nous avons fait le calcul pour un mélange critique de cyclohéxane-aniline (53 % en poids de cyclohéxane, 47 % d'aniline), mélange qui présente un point critique de démiction à 30° C. $\frac{1}{\rho}\frac{\partial \rho}{\partial T}$ a été calculé à partir des masses volumiques $\rho_1(T)$ et $\rho_2(T)$ des constituants [49], et de leur concentration massique (c) et (1-c) :

$$\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) = \rho\left[c.\frac{1}{\rho_1^2}\left(\frac{\partial \rho 1}{\partial T}\right) + (1-c)\,\frac{1}{\rho_2^2}\left(\frac{\partial \rho 2}{\partial T}\right)\right] \quad .$$

Ceci conduit à la valeur :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\text{calculé}} = 2,02 \times 10^{-3} \quad .$$

Le coefficient $\frac{\partial n}{\partial T}$ mesuré directement étant de :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{\text{mesuré}} = 5,6 \times 10^{-4} \quad ,$$

et l'indice de réfraction du mélange de :

$$n_D = 1{,}483 \quad \text{à} \quad 35^\circ\,C \quad ,$$

le coefficient $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)$ mesuré est :

$$\boxed{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\text{mesuré}} = 1{,}66 \times 10^{-3}} \quad .$$

L'accord est satisfaisant, vu l'imprécision sur la mesure de $n(T)$ (quelques %) et sur les données thermodynamiques.

NOUS SOMMES ARRIVÉS, LES ENFANTS !.. TOUT LE MONDE DESCEND !..

CONCLUSION

Ce montage expérimental avait pour but d'étudier les phénomènes de diffusion de la lumière dans un domaine spectral intermédiaire entre les F-P classiquements utilisés (GHZ) et les analyseurs à battement de photons (KHZ). Etant donné les exigences de résolution et de sensibilité, nous avons dû faire appel à une technique d'accumulations successives et supprimer les non-linéarités de balayage. Quand il y avait lieu, nous avons complété ce montage par l'utilisation, effectuée ici pour la première fois, d'un F-P confocal en double passage. Cette réalisation étend considérablement le domaine d'emploi du F-P.

D'autre part l'exploitation des résultats par déconvolution des spectres obtenus permet d'éliminer l'influence de la diffusion parasite élastique et donc de mesurer précisément les intensités diffusées.

Plusieurs dispositifs annexes ont été mis au point : isolation mécanique du montage, refroidissement du P-M, comptage des photons, régulation thermique de l'échantillon, mesure des variations d'indice $\frac{\partial n}{\partial T}$ (qui a permis de vérifier la relation de Lorentz-Lorenz dans un mélange binaire critique), mesure macroscopique des coefficients de diffusivité thermique ($\Lambda / \rho_o C_p$) des solides.

L'ensemble du montage a été testé sur des corps bien connus : l'alcool méthylique pour la détermination très précise du décalage des raies Brillouin, le benzène pour les mesures de largeur de raies et d'intensité diffusée. Les résultats obtenus nous ont permis d'appliquer cette réalisation à l'étude des cristaux plastiques :

D'abord sur le succinonitrile, où nous avons vérifié sur 3 points importants la validité de l'application de la théorie hydrodynamique déjà utilisée pour interpréter le spectre Rayleigh polarisé :

- demi-largeur Γ du spectre variant comme le carré du vecteur d'onde de transfert q sur un bien plus grand domaine que celui déjà étudié (loi $\Gamma = Dq^2$) :
- mesure du coefficient de diffusivité thermique et comparaison avec D
- mesure du facteur de diffusion Rayleigh et comparaison avec la théorie.

Puis sur l'acide pivalique où, dans la phase liquide, nous avons déterminé le rapport Rayleigh et le coefficient de diffusivité thermique. Dans la phase plastique nous avons mis en évidence le spectre dépolarisé dû à la rotation par saut de la molécule et nous avons déterminé les temps typiques de réorientation, ainsi que l'énergie d'activation. La mesure de l'intensité diffusée nous a permis d'évaluer l'anisotropie de la polarisabilité.

Ce montage, d'après les résultats obtenus, nous semble donc avoir répondu au double impératif de grande résolution et de haute sensibilité que nous nous étions fixé, ce qui pouvait sembler a priori contradictoire. Nous le destinons à l'étude des milieux solides où la raie diffusée est masquée le plus souvent par une fausse diffusion intense.

I'M A POOR LONESOME COWBOY...
·FIN·

APPENDICE

Comparaison de la sensibilité des méthodes d'analyse spectrale par battements de photons et par spectroscopie F-P

L'analyse spectrale par battements de photons [55] consiste à faire battre sur la photocathode d'un PM le champ diffusé (E_D, ω_D) avec lui-même (méthode homodyne) [56] ou avec la lumière directe (E_o, ω_o) du laser (méthode hétérodyne [57]. Le photocourant est alors en partie modulé à la fréquence $(\omega_D - \omega_o)$, différence des fréquences des champs diffusé et incident.

Pour que ce battement ait une amplitude maximum, il est nécessaire que la différence de phase entre les ondes qui battent soit minimum. En d'autres termes, l'efficacité de ce battement sera déjà maximum dans une "aire de cohérence" [58], figure de diffraction sur la photocathode du volume diffusant.

Le signal électrique de battement étant analysé spectralement, on pourra définir un rapport signal/bruit $(\frac{S}{B})$ comme le quotient de l'intensité spectrale au maximum de la raie diffusée $(\langle I^2_{D\omega} \rangle)$ à l'intensité spectrale du bruit de photons $\langle I^2_{B\omega} \rangle$.

Si I_D est l'intensité diffusée totale de la raie (en photoélectrons par secondes), Γ la demi-largeur de la raie (Lorentzienne), I_o l'intensité de l'hétérodynage $(I_o >> I_D)$, on peut écrire (fig. 35) [55] :

$$\langle I^2_{D\omega} \rangle = \frac{I_D}{\pi\Gamma} \times I_D \qquad \text{méthode homédyne}$$

$$\text{ou} \quad \langle I^2_{D\omega} \rangle = \frac{I_D}{\pi\Gamma} \times I_o \qquad \text{méthode hétérodyne}$$

$$\langle I^2_{B\omega} \rangle = I_D \qquad \text{méthode homodyne}$$

$$\langle I^2_{B\omega} \rangle = I_o \qquad \text{méthode hétérodyne}$$

Quel que soit la méthode utilisée, on peut donc évaluer S/B :

$$\frac{S}{B} = \frac{\langle I^2_{D\omega} \rangle}{\langle I^2_{B\omega} \rangle} = \frac{I_D}{\pi\Gamma} \quad .$$

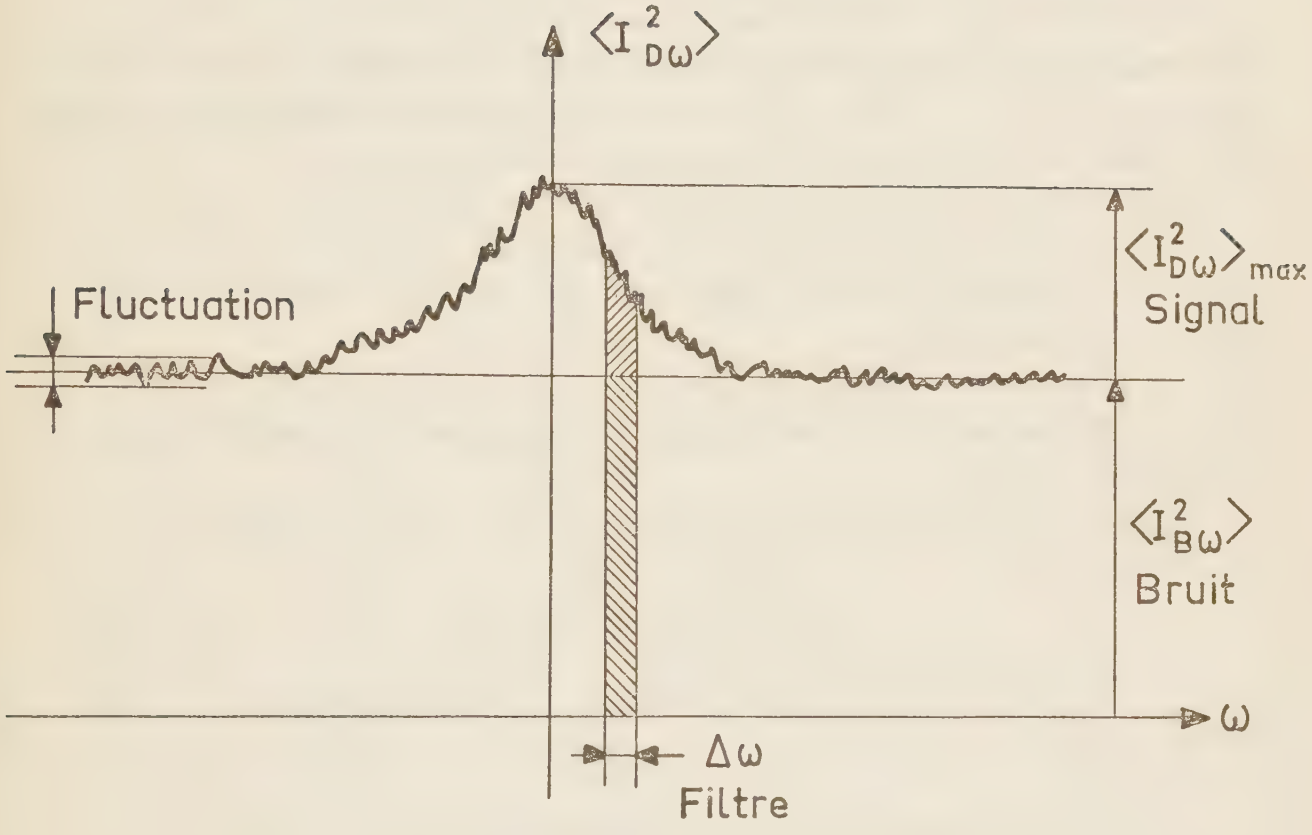


Fig. 35 : Caractéristiques du spectre obtenu par battements de photons.

Pratiquement un rapport $S/B \sim 1$ représente une limite raisonable d'utilisation d'un signal. En effet, l'on peut toujours améliorer le lissage de ce signal en augmentant le temps T de l'expérience par rapport à $\frac{1}{\Delta\omega}$, $\Delta\omega$ étant la largeur du filtre en fréquence utilisé : dans ce cas, le rapport signal/bruit est en fait le rapport signal/fluctuation $(\frac{S}{F})$:

$$\frac{S}{F} = (\frac{S}{B})\ (T.\Delta\omega) \quad .$$

Mais l'on voit apparaître les distorsions en fréquence de l'analyseur d'onde utilisé (ou du système d'analyse analogue), qui doit alors traiter un signal effectif S qui n'est qu'une partie d'un signal $S+B$. C'est pourquoi un rapport $S/B \sim 1$, soit un photo-électron par aire de cohérence par seconde et par hertz, représente une limite pratique de détectabilité.

Le F-P n'est pas limité par ce type de rapport S/B. La seule limitation qui intervienne est celle du rapport S/F qui, lui, augmente avec le temps T de l'expérience.

La comparaison des sensibilités des 2 systèmes d'analyse s'exprime donc par le rapport :

$$\boxed{\frac{(S/F)_{FP}}{(S/F)_{BAT}} = \frac{\pi\Gamma}{I_D}} \quad .$$

Le gain est d'autant plus grand que Γ est plus large et I_D plus petit.

A titre d'exemple, le gain en sensibilité de notre F-P lors de la détection de la raie du succinonitrile à 90° ($\Gamma \sim 9$ MHZ, $I_D \sim 20$ cp/s) est de 10^6. En d'autres termes, les battements de photons n'auraient pu déceler une raie d'intensité 20 cp/s qui si sa largeur avait été de 10 HZ.

Il est à noter que cette limitation est pratique. Le calcul effectué par P. CONNES[59] représente une limitation théorique, dans le cas où S/B n'est pas limité. Le rapport des (S/F) des 2 méthodes était alors égal au nombre d'aires de cohérence comprises dans l'étendue du F-P.

En conclusion, si le F-P se montre bien plus sensible que l'analyseur à battements de photon, et permet des mesures d'intensité, on ne doit cependant pas oublier que la résolution de ce dernier est très supérieure au F-P, et qu'il reste insensible à la lumière élastique parasite.

REFERENCES

[1] - Y. ROCARD - Journal de Phys. 4, 166 (1933)

[2] - M. TANAKA - Technical Report of ISSP A(307) (1968)

[3] - I.L. FABELINSKI - Molecular Scattering of Light - Plennum Press New York (1968)

[4] - H.Z. CUMMINS et R.W. GAMMON - Journal Chem. Phys. 44, 2785 (1966)

[5] - VAN-HOVE - Phys. Rev. 95, 249 (1954)

[6] - VAN KAMPEN - Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" 1969, ed. by Academic Press New-York and London p. 235

[7] - LANDAU-LIFSHITZ - Statistical Physics Pergamon Press London-Paris

[8] - A. EINSTEIN - Ann. Physik 33, 1275 (1910)

[9] - ORNSTEIN-ZERNIKE - Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17, 792 (1914) ; Physik. Zeit. 19, 134 (1918) ; Physik Zeit. 27, 761 (1926)

[10] - PINNOW, CANDAU et LITOVITZ - Journal of Chem. Phys. 49, 347 (1968)

[11] - A. BEN REUVEN et N.D. GERSHON - Journal of Chem. Phys. 51, 893 (1969)

[12] - R.D. MOUNTAIN - Journal Res. N.B. of St. 70A, 207 (1966)

[13] - W.S. GORNELL, G.I.A. STEGEMAN, B. STOICHEFF, R.H. STOLEN et V. VOLTERRA - Phys. Rev. Letters 17, 297 (1966)

[14] - L. BLUM - Journal Chem. Phys. 50, 17 (1969)

[15] - P. CALMETTES (CEN-Saclay) - Communication privée

[16] - R.D. MOUNTAIN et J.M. DEUTCH - Journal Chem. Phys. 50, 1103 (1969)

[17] - V.V. VLADIMIRSKII - Dokl. Akad. Nank. SSSR 31, 866 (1941)

[18] - R. VACHER et L. BOYER - Phys. Rev. 86, 639 (1972)

[19] - M. ADAM, G. SEARBY et P. BERGE - Phys. Rev. Letters 28, 228 (1972)

[20] - D. BEYSENS - à paraître dans Solid St. Communication

[21] - J. TIMMERMANS - Phys. and Chem. Sol. 18, n° 1 (1961)

[22] - LANDAU-LIFSCHITZ - Theory of Elasticity Pergamon Press (1970)

[23] - P. BERGE (CEN-Saclay) - Communication privée

[24] - R.R. WEHNER et R. KLEIN - Physica 62, 161 (1972)

[25] - M. ADAM, L. BOYER, R. VACHER, P. BERGE et L. CECCHI - J. Phys. 32, (Ca-233/1971)

[26] - D. BEYSENS, R. VACHER, G.M. SEARBY, L. BOYER et M. ADAM - à paraître

[27] - M.J. BIRD, D.A. JACKSON et J.B. POWLES - International Quantum Electronics Conference in Montreal (May 1972)

[28] - D. BEYSENS - à paraître dans "Revue de Physique Appliquée" (Juin 1973)

[29] - G.M. SEARBY et G.W. SERIES - Optics Communications 1, 191 (1969)

[30] - C.J. OLIVER et E.R. PIKE - Physics Letters 31A, 90 (1969)

[31] - P. MEUNIER - Thèse (non publiée) Paris 1971

[32] - G.M. SEARBY - Thèse (non publiée) Oxford 1971

[33] - C. DUFOUR - Ann. Phys. 6, 5 (1951)

[34] - P. HARIHARAN et D. SEN - J. Opt. Soc. Am. 51, 398 (1961)

[35] - J.R. SANDERCOCK - Optics Communication 2, 73 (1970)

[36] - P. CONNES - Journal de Phys. et Radium 19, 262 (1958)

[37] - CARSLAW-JAEGER- Conduction of Heat in Solids, Oxford at the Clarendon Press (1967)

[38] - L. CECCHI - Thèse (non publiée) (1964)

[39] - P. BERGE et M. DUBOIS (CEN-Saclay) - Communication privée (1969)

[40] - C.J. OLIVER et E.R. PIKE - Phys. Lett. 31a, 373 (1970)

[41] - P. CALMETTES et C. LAG (CEN-Saclay) - Communication privée (1973)

[42] - H. FONTAINE et C. MORIAMEZ - J. Chem. Phys. 65, 869 (1968)

[43] - C.A. WULFF et J.P. CULLOUGH - J. Phys. Chem. 67, 2376 (1963)

[44] - S. KONDO et T. ODA - Bull. Chem. Soc. Japan 27, 567 (1954)

[45] - R.I. JACKSON et J.H. STRANGE - Mol. Physics 22, 313 (1971)

[46] - C.G. LEFEVRE et R.J.W. LEFEVRE - Rev. Pure. Appl. Chem. 5, 261 (1955)

[47] - G.M. SEARBY et G.W. SERIES - Optics Communications 4, 191 (1969)

[48] - Y. NOMBA, T. ODA et H. HAYASHI - Bull. Chem. Sc. Japan 26, 206 (1953)

[49] - D. ATACK et O.K. RICE - Disc. Faraday Soc. 15, 210 (1953)

[50] - FRENKEL - Kinetic theory of liquids, Oxford University Press (1946) p. 250-307

[51] - GANS - Ann. Phys. 37, 881 (1912) ; 62, 331 (1920) ; 65, 97 (1921)

[52] - GROSS - Nature 126, 211 (1930)

[53] - KRISHNAN - Proc. Ind. Acad. Sci. A41, 91 (1955)

[54] - A.S. PINE - Phys. Rev. 185, 1187 (1969)

[55] - FORRESTER - J. Opt. Soc. Amer. 51, 253 (1961)

[56] - N.C. FORD et G.B. BENEDEK - Phys. Rev. Lett. 12, 150 (1965)

[57] - H.Z. CUMMINS, N. KNABLE et Y. YEH - Phys. Rev. Lett. 12, 150 (1964)

[58] - P. BERGE, B. VOLOCHINE, M. ADAM, P. CALMETTES et A. HAMELIN - C.R. Acd. Sc. 266, 1575 (1968)

[59] - P. CONNES - Rendiconti della scuola "Enrico Fermi" XXXI Corso p. 214-215 (1963) Academic Press, New York-London (1964).

[60] - HAWTHORNE-SHERWOOD - Trans-Faraday Soc. 66, 1783 (1970)

[61] - HOOD - Ph. D. Thesis (1963) University of Glascow (Unpublished).

Vu et approuvé

PARIS, le 29 juin 1973

Le Président de l'Université de Paris VI